



# SIEDE- UND SCHMELZPUNKT,

IHRE

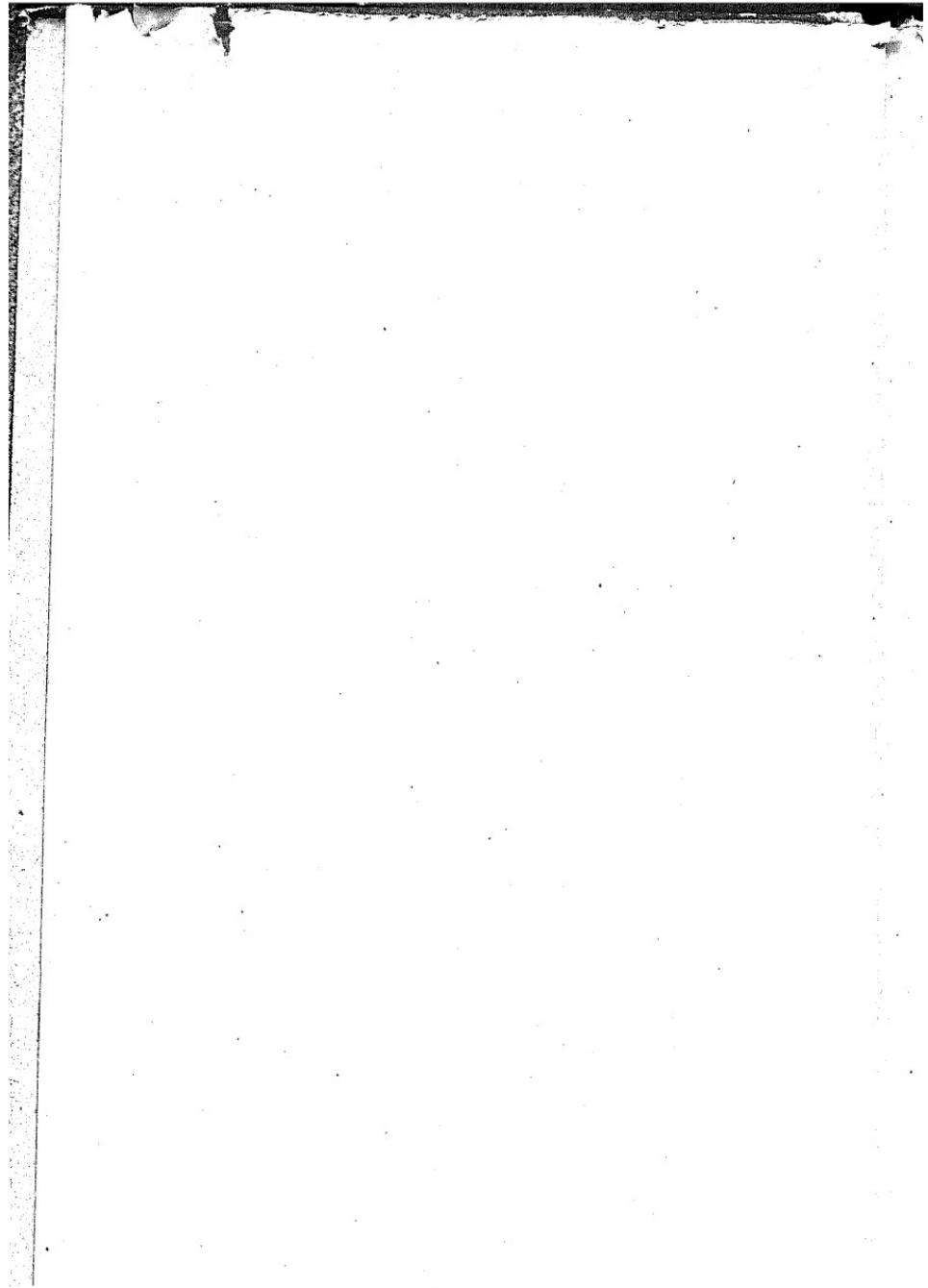
THEORIE UND PRAKTISCHE VERWERTHUNG

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG ORGANISCHER  
VERBINDUNGEN.

---

Friedrich Scherrer.



# SIEDE- UND SCHMELZPUNKT,

IHRE

THEORIE UND PRAKTISCHE VERWERTHUNG

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG ORGANISCHER  
VERBINDUNGEN.

VON

W. NERNST,

a. o. Professor an der Universität Göttingen

UND

Dr. A. HESSE

in Leipzig.

MIT 11 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1893.

217

---

Alle Rechte vorbehalten.

---

9

M95.

## V O R W O R T.

---

Seit Langem bedient man sich zur näheren Charakterisirung von chemischen Verbindungen unter allen physikalischen Eigenschaften mit Vorliebe ihrer Siedepunkte und Schmelzpunkte; andererseits beruhen die wichtigsten chemischen Trennungsmethoden, nämlich die der fractionirten Destillation und Krystallisation, auf den Gesetzen des Verdampfens und Ausfrierens; schliesslich haben gerade in neuester Zeit die Siede- und Gefrierpunkte verdünnter Lösungen hohe Bedeutung für die neuere Entwicklung chemischer Theorien im Allgemeinen und für die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung im Besonderen gewonnen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, schien es mir nicht überflüssig, das Material, das für die Abfassung der Artikel „Schmelzpunkt“ und „Siedepunkt“ in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie, theils von mir allein, theils in Gemeinschaft mit Dr. A. Hesse, zusammengetragen war, zu einem gesonderten Schriftchen zu verarbeiten; die Zusammenstellung der Siedepunkts- und Schmelzpunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen

übernahm freundlichst Herr Dr. Hesse. Möge die nachfolgende Behandlung der bisher erkannten Gesetze des Siedens und Schmelzens, der wichtigsten Bestimmungsmethoden und Regelmässigkeiten von Siedepunkten und Schmelzpunkten für die Forschung gelegentlich von Nutzen sein!

Göttingen, im September 1893.

**W. Nernst.**

# INHALTSVERZEICHNISS.

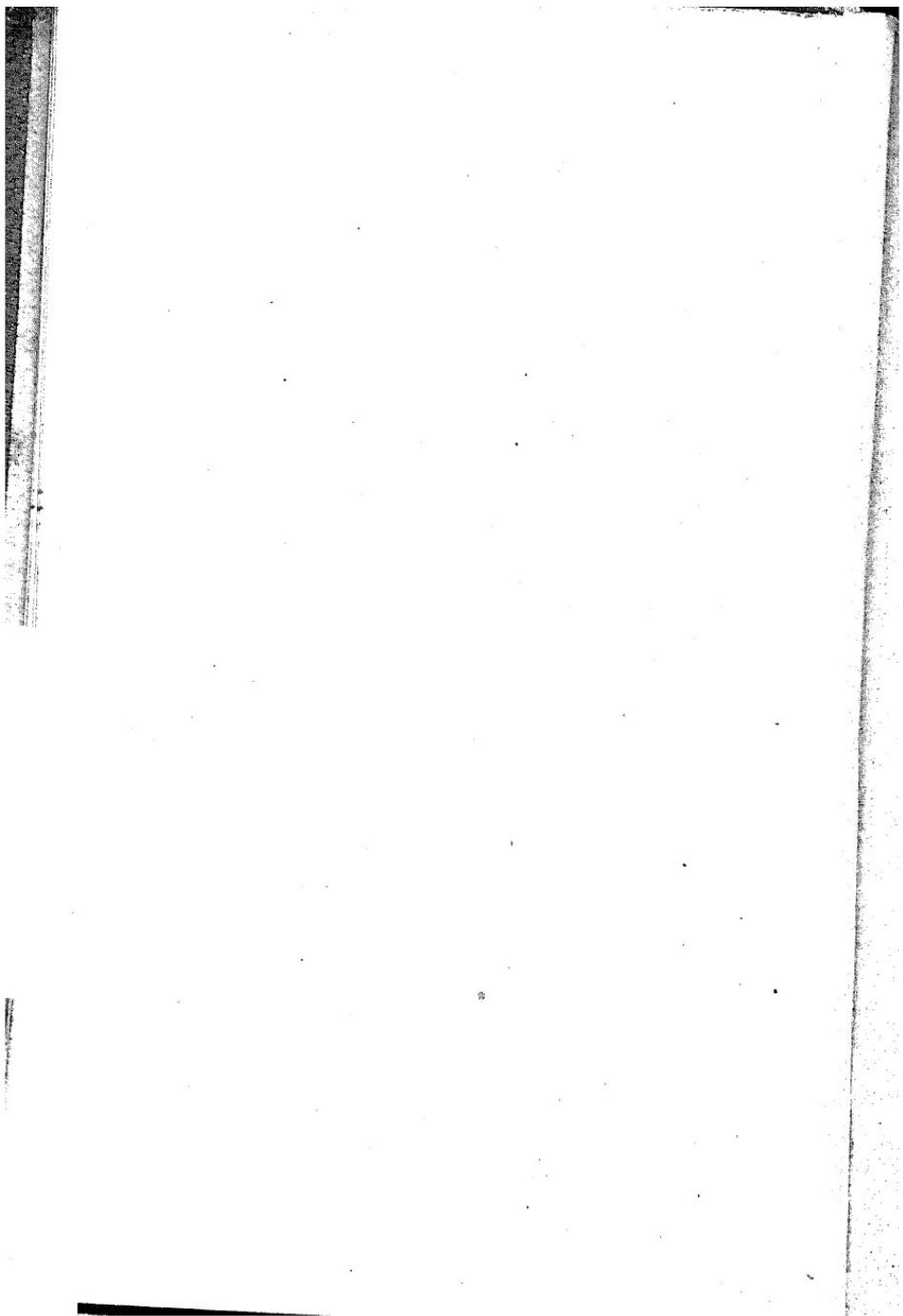
## A. Siedepunkt.

	Seite
1. Allgemeines über Sieden . . . . .	1
2. Der kritische oder sogenannte „absolute Siedepunkt“ . . . . .	18
3. Siedepunktsregelmässigkeiten . . . . .	25
4. Sieden von Gemischen . . . . .	64
5. Siedepunktsregelmässigkeiten verdünnter Lösungen; Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung . . . . .	73

## B. Schmelzpunkt.

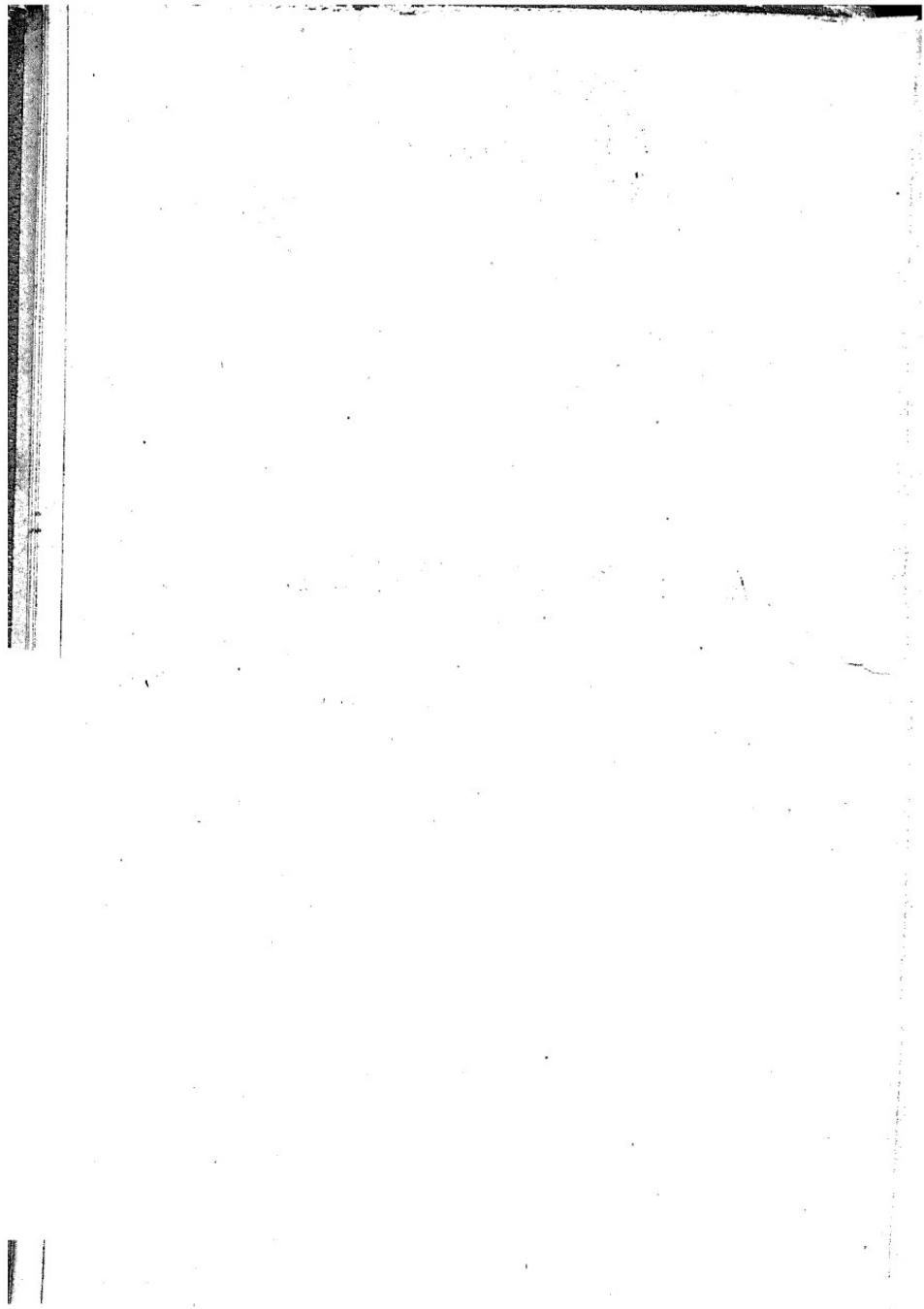
1. Allgemeines über Schmelzen . . . . .	87
2. Schmelzpunktsregelmässigkeiten . . . . .	96
3. Schmelzpunkt von Gemischen . . . . .	108
4. Gefrierpunktsregelmässigkeiten verdünnter Lösungen; Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung . . . . .	115

Tabelle einiger Siedepunkte und Schmelzpunkte zur Thermometerkalibrierung . . . . .	122
---	-----



## A. SIEDEPUNKT.

---





## 1. Allgemeines über Sieden.

Wenn eine Flüssigkeit bis auf die Temperatur erhitzt wird, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes dem auf ihr lastenden Druck das Gleichgewicht hält, so bewirkt eine weitere Wärmezufuhr keine Temperaturerhöhung mehr, sondern die gesammte zugeführte Wärmemenge wird zur Dampfbildung benutzt. Die Dampfbildung erfolgt alsdann rascher als bei niedriger Temperatur (Verdunsten) und wenn die Wärme nicht nur auf die Oberfläche, sondern auch auf den Boden und die Seitenwände des Gefäßes einwirkt, so entwickeln sich in der Flüssigkeit selbst Dampfblasen. Diese Bildung von Dampfblasen, sowie das Wallen der Flüssigkeit ist das äussere Zeichen des eingetretenen Siedens oder Kochens.

Die Bildung der Dampfblasen geht in Flüssigkeiten im Allgemeinen von festen Körpern aus; entweder sind letztere in der Flüssigkeit suspendirt oder sie befinden sich an den Wandungen des Gefäßes. Namentlich begünstigen eckige Hervorragungen an den Gefäßwandungen die Dampfbildung. Fehlen derartige feste Körper, ist die Flüssigkeit ganz frei von absorbiertter Luft (welche beim Erhitzen entweichend die Dampfbildung begünstigt) oder adhäriert die Flüssigkeit den Gefäßwandungen mit grösserer Kraft, so kann die in den Gefäßen befindliche Flüssigkeit beim Erhitzen eine höhere Temperatur annehmen, als die ihres wahren Siedepunktes, ohne dass Dampfbildung erfolgt, und sie befindet sich in einem labilen Zustande; wird die Dampfbildung eingeleitet, so geschieht dies in stürmischer Weise; der ganze Wärmeüberschuss, welcher in der überhitzten Flüssigkeit enthalten war, wird dann zur Dampfbildung verwendet und das Sieden tritt stossweise oder gar explosionsartig auf. Die Temperatur sinkt gleichzeitig auf den normalen Siedepunkt, weil die Verdampfung mit erheblicher Abkühlung verbunden ist. Die Wärmemenge, ausgedrückt in Grammcalorien, welche bei der Verdampfung von 1 g Substanz absorbiert, bezw. bei der Condensation entwickelt wird, heisst die Verdampfungswärme; das Product

aus Verdampfungswärme und Molekulargewicht heisst die molekulare Verdampfungswärme.

Wasser siedet in Metallgefässen ruhig und nahezu bei seinem wahren Siedepunkt; in Glasgefässen kocht es stossweise und fast immer erst bei höherer Temperatur als der des wahren Siedepunktes. Namentlich in Glasgefässen mit ganz glatten (von eingeschmolzenen Glaskörnern etc. freien) Wandungen zeigt sich diese Erscheinung, sowie in solchen, welche vorher mit Schwefelsäure ausgewaschen und dann wieder vollkommen davon befreit wurden. In solchen Gefässen kann Wasser bis auf  $106^{\circ}$  erhitzt werden, bevor stossweises Sieden eintritt. Sehr deutlich zeigen die Erscheinung stossweisen Siedens bei dem Erhitzen in Glasgefässen auch Methylalkohol oder Schwefelsäure. Gewisse Zusätze können ferner das stossweise Sieden besonders befördern; so zeigt es namentlich Wasser, welches Kali oder andere Salze gelöst enthält, Schwefelsäure besonders heftig, wenn sich etwas Bleisulfat in ihr befindet.

Nach Dufour (1846) kann man eine Flüssigkeit stark überhitzen, ohne dass sie kocht, wenn man dafür sorgt, dass dieselbe von einer anderen, höher siedenden Flüssigkeit umgeben ist. Wenn man etwas fettes Oel mit Nelkenöl mischt, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher kleine Wasserkugeln schwebend erhalten werden können. Erwärmst man diese Mischung vorsichtig, so kann man die Temperatur bis auf  $170^{\circ}$  steigern, ohne dass die Wasserkugeln ins Sieden gerathen. In gleicher Weise kann man Chloroform, welches bei  $61^{\circ}$  siedet, in einer passend concentrierten Chlorzinklösung auf  $100^{\circ}$  erwärmen; erst bei Berührung mit einem festen Körper erfolgt dann heftiges Sieden.

Das stossweise Sieden oder der „Siedeverzug“, wie man diese Erscheinungen nennt, kann durch solche Mittel verhindert werden, welche die Entstehung von Gasblasen im Inneren der Flüssigkeit erleichtern, z. B. durch das Einbringen eckiger Körper in die Flüssigkeit (Glasstücke, Metalltheile, Platindraht werden oft angewendet) oder poröser Körper, welche die vorher absorbirte Luft beim Erhitzen entwickeln (reine Kohle, die man mit Platindraht umwunden in die Flüssigkeit eintauchen lässt). Man wählt natürlich solche Körper, welche auf die Flüssigkeit nicht chemisch einwirken. Ein anderes Mittel, dem Siedeverzug vorzuzeigen, besteht darin, dass man einen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Luft oder Wasserstoff, permanent durch die Flüssigkeit streichen lässt. Passend senkt man auch in die siedende

Flüssigkeit einseitig geschlossene Röhrchen von 5 bis 8 cm Länge und 5 bis 10 mm Weite mit dem offenen, scharfrandigen Ende nach unten ein; zum bequemen Einsenken wird an dem geschlossenen Ende ein zur Oese gebogener Platindraht festgeschmolzen<sup>1)</sup>.

Wenn Ueberhitzung der Flüssigkeit vermieden wird, so haben sowohl bei chemisch einheitlichen Substanzen wie bei Gemischen die sich entwickelnden Dämpfe die gleiche, dem Siedepunkt bei dem betreffenden Druck entsprechende Temperatur wie die Flüssigkeit selber; da aber nur unter gewissen Vorsichtsmaassregeln, wie sie z. B. bei den weiter unten beschriebenen Siedeapparaten von Beckmann zur Anwendung gekommen sind, eine Ueberhitzung fast vollständig verhindert wird, so ist in der Regel die Flüssigkeit wärmer als der sich entwickelnde Dampf, welch letzterer in Folge der mit der Dampfbildung verbundenen Abkühlung die normale, d. h. die dem Siedepunkt entsprechende Temperatur besitzt.

Zur Bestimmung des Siedepunktes einer Substanz zieht man es daher gewöhnlich vor, die Temperatur des Dampfes der lebhaft siedenden Substanz, nicht die der letzteren zu ermitteln.

Zur Messung der Siedetemperatur bedient man sich in den meisten Fällen des Quecksilberthermometers. Doch da dasselbe nur in dem Intervall von — 39 bis ca. + 400 gebraucht werden kann, so hat man zur Messung tiefer resp. höher liegender Temperaturen andere Thermometer construiren müssen. Zur Messung von Temperaturen bis zu 500° kann man das sogen. Gerhardt'sche Stickstoffthermometer benutzen. In neuerer Zeit sind verschiedene Luftthermometer zum Gebrauche im Laboratorium angegeben worden. Doch wollen wir hier nur in Kürze einige derselben erwähnen; V. Meyer und Goldschmidt<sup>2)</sup> benutzten zur Bestimmung des Siedepunktes hochsiedender Substanzen (z. B. Schwefel) einen Apparat, der auf dem Luftverdrängungsverfahren beruht, eine Methode, die neuerdings mehrfach<sup>3)</sup> mit Erfolg angewendet wurde, besonders seitdem der Apparat in kleineren Dimensionen ausgeführt worden ist. Andere Luftthermometer sind angegeben von Crafts und

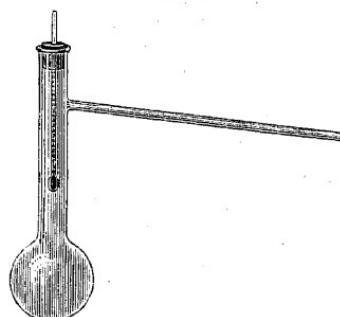
---

<sup>1)</sup> Pitschek, Chem. Zeitg. 15, S. 1126. — <sup>2)</sup> V. Meyer u. Goldschmidt, Ber. 15, 1882, S. 141, 303. — <sup>3)</sup> Schweitzer, Ann. Chem. 264, S. 193; V. Meyer u. Freyer, Ber. 25, S. 622.

von Andrews<sup>1)</sup>. Eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Luftthermometer findet sich im Lehrbuche der Physik von Müller-Pouillet, S. 109 ff.

Da der Siedepunkt wegen seiner leichten und genauen Bestimbarkeit zur Charakterisirung flüssiger Substanzen sich unter allen physikalischen Eigenschaften ganz besonders empfiehlt, das Constantbleiben desselben während der Destillation ferner einen wichtigen, wenn auch nicht untrüglichen (s. w. u.) Anhalt dafür liefert, dass man es mit einer chemisch einheitlichen Substanz zu thun hat, so ist die Siedepunktsbestimmung eine im Laboratorium häufig geübte Operation; man bringt die zu untersuchende Substanz gewöhnlich in ein Siedekölbchen

Fig. 1.



(Fig. 1), d. h. ein Kölbchen mit langem Hals, an welchen seitlich ein Abflussrohr angeschmolzen ist. Durch einen auf das Siedegefäß aufgesetzten Kork geht in der Mitte die Thermometerröhre hindurch. Man richtet die Stellung der Thermometerkugel so ein, dass dieselbe sich ziemlich weit über der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, so dass sie nur von den Dämpfen der Substanz, nicht

von der etwa schäumenden Flüssigkeit umspült wird. Das untere Ende des Siedegefäßes lässt man in ein Wasser- oder Sandbad tauchen oder erhitzt es direct durch einen untergestellten Bunsenbrenner. Eine gleichmässige Erwärmung erreicht man durch Anwendung eines sogen. Fletscherbrenners. Man muss beim Erhitzen des Siedegefäßes darauf achten, dass die Flamme des Brenners nicht durch Strahlung auf die im Dampfe befindliche Thermometerkugel einwirken kann. Zur Vermeidung des Siedeverzuges (siehe oben) bringt man im Laboratorium bei Feststellung des Siedepunktes organischer Substanzen häufig eine kleine Menge fein gepulverten Talk in das Siedekölbchen. — Eine von der beschriebenen etwas abweichende Methode giebt

<sup>1)</sup> Crafts, Ann. ch. phys. V, ser. 14, p. 412; Andrews, Ber. 14, 1881, S. 2116.

Pawlewski<sup>1)</sup> an. Zur Bestimmung des Siedepunktes sehr kleiner Mengen Substanz sind Methoden von Liwoloboff und von Schleiermacher<sup>2)</sup> angegeben worden; die des letzteren beruht auf der Anwendung eines aus einer Capillare gebildeten zweischenkeligen Manometers, das mit der Substanz und mit Quecksilber beschickt wird. Der Temperaturpunkt, bei dem das Quecksilber in beiden Schenkeln in gleicher Höhe steht, ist der Siedepunkt der Substanz unter Atmosphärendruck.

Eine Methode zur Bestimmung des Siedepunktes hochsiedender Substanzen geben J. Carnelley und W. C. Williams<sup>3)</sup> an; sie besteht darin, dass Salze, deren Schmelzpunkte bekannt sind, in Capillaren den Dämpfen der zu bestimmenden Substanz ausgesetzt werden. In einer zweiten Abhandlung<sup>4)</sup> geben genannte Forscher die auf diese Weise bestimmten Siedepunkte einiger hochsiedender Substanzen an.

Behufs einer genauen Bestimmung des Siedepunktes einer Substanz sind verschiedene Correctionen anzubringen. Einerseits ist die Temperatur, wie sie das Thermometer bei einer Siedepunktsbestimmung angibt, meistens nicht genau diejenige, welche die Umgebung der Thermometerkugel wirklich hat, andererseits müssen die bei einem beliebigen Barometerstande gefundenen Siedepunkte auf den Normalbarometerstand reducirt werden. Da an den Thermometern die festen Punkte 0° und 100° in der Art bestimmt werden, dass man die ganze Quecksilbermenge diese Temperaturen annehmen lässt, so beruht die Ausführung der Thermometerscala auf der Voraussetzung, dass die ganze Quecksilbermenge die zu messende Temperatur habe, und die unmittelbaren Angaben eines Thermometers sind nur dann richtig, wenn dieser Voraussetzung entsprochen wird. Wenn von einem Thermometer nur die Kugel und ein Stück der Röhre von den heissen Dämpfen umspült wird, ein langes Stück des Quecksilberfadens in der Röhre aber eine niedrigere Temperatur hat, so ist der letztere kürzer, weil weniger warm und weniger ausgedehnt, als wenn er auch die Temperatur der Thermometerkugel hätte, und die unmittelbare Ablesung des Standes des oberen Endes des Quecksilberfadens giebt die Temperatur der Thermometerkugel und ihrer Umgebung zu niedrig an.

<sup>1)</sup> Pawlewsky, Ber. 14, 1881, S. 88. — <sup>2)</sup> Liwoloboff, Ebend. 19, 1886, S. 795; Schleiermacher, ebend. 24, S. 944. — <sup>3)</sup> Carnelley u. W. C. Williams, Ebend. 11, 1878, S. 265. — <sup>4)</sup> Carnelley, Ebend. 13, 1880, S. 817.

Zur Correctur dieses Fehlers diente früher allgemein die Kopp'sche Formel

$$\text{corr} = \alpha \cdot n \cdot (t - t')$$

in welcher  $\alpha$  eine Constante,  $n$  die Anzahl der Grade des herausragenden Quecksilberfadens,  $t'$  die Temperatur desselben und  $t$  die abgelesene Temperatur bedeuten. An dieser Formel sind insofern Veränderungen vorgenommen worden, als die Constante  $\alpha = 0,000154$  abgeändert worden ist, und zwar von Holtzmann in 0,000185 und von Thorpe<sup>1)</sup> in 0,000143.

Später hat man zur bequemeren Bestimmung die Faden temperatur  $t'$  durch die Temperatur der umgebenden Luft  $t^0$  ersetzt. Mousson<sup>2)</sup> gelangte dann zu der Formel

$$\text{corr} = (t - t^0) (\alpha \cdot n - E)$$

( $E$  bedeutet eine jedem Instrumente eigenthümliche Constante; vergl. auch Wüllner<sup>3)</sup>).

Da diese Correctionsformeln nur Näherungswerte bedeuten, ausserdem die Bestimmung der Constanten nicht immer mit Sicherheit durchführbar ist, so hat Rimbach<sup>4)</sup> auf experimentalem Wege die Frage neu geprüft und auf rein empirischem Wege Correctionstabellen aufgestellt, welche wir hier beisetzen.

Neuerdings ist von Guillaume<sup>5)</sup> ein sehr elegantes Verfahren angegeben worden, welches die Correction wegen des herausragenden Fadens in jedem Falle direct zu bestimmen gestattet. Parallel dem Thermometer wird eine mit Quecksilber beschickte Capillare angebracht, welche ein Thermometer ohne Reservoir darstellt und wie ein gewöhnliches graduirt ist. Die Capillare befindet sich in solcher Höhe, dass ihr Quecksilber niveau demjenigen des Thermometers gleich ist; wie weit sie in das Bad oder den Dampf, dessen Temperatur bestimmt werden soll, eintaucht, ist gleichgültig. Da die Temperaturvertheilung unter diesen Umständen in der zur Correction dienenden und der Thermometercapillare die gleiche ist, so ist die an der Ablesung der letzteren anzubringende Correction einfach gleich der Differenz zwischen der Temperatur  $t$  des Bades und der von der Correctionscapillare angezeigten. Der Abstand zwischen dem Punkte  $t$  der letzteren und dem Stande des Quecksilbermeniscus

<sup>1)</sup> Thorpe, Chem. Soc. J. 37, p. 160. — <sup>2)</sup> Mousson, Ann. Phys. 133, S. 311. — <sup>3)</sup> Wüllner, Experiment. Phys. 3, S. 379. — <sup>4)</sup> Rimbach, Ber. 22, 1889, S. 3072. — <sup>5)</sup> Guillaume, Bull. soc. chim. [3] 5, p. 547.

in ihr ist daher die Correction, die zum Stande des Quecksilbers im Thermometer hinzuzufügen ist; man nimmt diesen Abstand am einfachsten in einem Zirkel, den man hierauf an das Thermometer anlegt.  $t$  ist zunächst zwar natürlich nur annähernd bekannt, kann aber durch ein Näherungsverfahren hierauf leicht genau gefunden werden. An Stelle der directen Abmessung kann man die Correction auch durch Rechnung finden, wenn das Verhältniss der Scalenwerthe des Thermometers und der Correctionscapillare ein- für allemal ermittelt ist (vergl. dazu auch Mahlke, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1893, 13, S. 58).

Eine zweite Correction muss wegen des Umstandes angebracht werden, dass der Siedepunkt vom äusseren Drucke abhängt und letzterer im Allgemeinen vom Normaldrucke (760 mm) mehr oder weniger verschieden sein wird. Die Aenderung  $dt$ , welche der Siedepunkt durch eine Variation des Druckes um  $dp$  erfährt, lässt sich theoretisch aus der Formel von Clausius (s. w. u.)

$$dt = T \frac{v - v'}{r} dp$$

berechnen, in welcher  $T$  die Temperatur in absoluter Zählung (von  $-273^{\circ}$  an),  $v$  und  $v'$  die specifischen Volumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit und  $r$  die Verdampfungswärme bedeuten; obige Gleichung ergiebt sich bekanntlich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf den Vorgang der Verdampfung. Nun wird allerdings in den wenigsten Fällen  $r$  bekannt und somit eine strenge Berechnung ermöglicht sein; man kann aber mit einer für Anbringung obiger Correction häufig hinreichenden Genauigkeit  $r$  aus der Regel von Deprets-Tronton (s. w. u.) schätzen, wonach die molekularen Verdampfungswärmen der Siedetemperatur in absoluter Zählung proportional sind. Wenn diese Regel auch weit davon entfernt ist, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, so findet man doch in der That, dass für die verschiedensten Stoffe die Beziehung besteht:

$$\frac{Mr}{T} = 24 \text{ (annähernd)},$$

wenn  $M$  das Molekulargewicht der betreffenden Substanz bedeutet und  $r$  in Grammcalorien ausgedrückt wird. Führen wir dies in obige Gleichung ein und vernachlässigen  $v'$  gegen  $v$ , was unbedenklich geschehen kann, so wird:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{vM}{24}.$$

Nun ist  $vM = V$  das Volumen einer Grammmolekel gesättigten Dampfes; letztere lässt sich aus der Gasgleichung:

$$pV = 2T \text{ Grammcalorie}$$

berechnen und wir erhalten schliesslich:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T}{12p};$$

setzen wir  $p = 760$  mm, so wird

$$dt = \frac{T}{9120} dp.$$

Man erhält somit die Siedepunktsänderung, welche einer Druckänderung um 1 mm entspricht, durch Division von 9120 in den von  $-273^{\circ}$  an gezählten Siedepunkt.

So steigt beim Wasser der Siedepunkt um  $0,0370$ , wenn der Barometerdruck um 1 mm zunimmt, während sich aus obiger Formel  $\frac{373}{9120} = 0,041^{\circ}$  berechnet; beim Schwefelkohlenstoff betragen die entsprechenden Grössen  $0,040$  und  $\frac{320}{9120} = 0,035^{\circ}$ , beim Aethylalkohol  $0,033$  und  $\frac{351}{9120} = 0,037^{\circ}$ , bei Bromnaphtalin  $0,052$  und  $\frac{553}{9120} = 0,060$  u. s. w. Die Formel giebt, wie man sieht, nur Annäherungswerte, die aber meistens hinreichende Genauigkeit besitzen, weil es sich eben nur um eine ziemlich geringfügige Correction handelt; für erhebliche Druckänderungen (z. B.  $\frac{1}{4}$  Atm.) versagt natürlich die Formel, weil hierfür die Proportionalität zwischen den Änderungen des Siedepunktes und denen des äusseren Druckes aufhört.

Neuerdings hat Crafts<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Anbringung der gesuchten Correction vorgeschlagen, welches auf der von Ramsay und Young (s. w. u.) aufgefundenen Siedepunktsregelmässigkeit basirt; letztere besteht darin, dass die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe in einem constanten Verhältniss stehen. In der folgenden Tabelle sind die durch die absolute Siedetemperatur beim Normaldruck des betreffenden Stoffes divi-

<sup>1)</sup> Crafts, Ber. 20, S. 709 (1887).

dirten Siedepunktsänderungen verzeichnet, welche einer Druckänderung um 1 mm Hg entsprechen (berechnet aus der Siedepunktsänderung, welche die Stoffe durch Änderung des Druckes von 720 bis auf 770 mm erfahren):

Wasser . . . . .	0,000100	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,000129
Aethylalkohol . . . . .	0,000096	Aethylenbromid . . . . .	0,000118
Propylalkohol . . . . .	0,000096	Benzol . . . . .	0,000122
Amylalkohol . . . . .	0,000101	Chlorbenzol . . . . .	0,000122
Methyloxalat . . . . .	0,000111	m-Xylool . . . . .	0,000124
Methylsalicylat . . . . .	0,000125	Brombenzol . . . . .	0,000123
Phtalsäureanhydrid	0,000119	Terpentinöl . . . . .	0,000131
Phenol . . . . .	0,000119	Naphtalin . . . . .	0,000121
Anilin . . . . .	0,000113	Diphenylmethan . . . . .	0,000125
Aceton . . . . .	0,000117	Bromnaphtalin . . . . .	0,000119
Benzophenon . . . . .	0,000111	Anthracen . . . . .	0,000110
Sulfobenzid . . . . .	0,000104	Triphenylmethan . . . . .	0,000110
Anthrachinon . . . . .	0,000115	Quecksilber . . . . .	0,000122

Hat man den Siedepunkt eines Stoffes bei einem vom Normaldruck abweichenden bestimmt, so corrigirt man ihn annähernd, berechnet durch Addition von 273 die absolute Siedetemperatur und wählt nun unter den oben stehenden Stoffen den ähnlichsten. Der beistehende Factor wird mit der absoluten Siedetemperatur multiplicirt, wodurch man die Correction erhält, die pro Millimeter Abweichung vom Normaldruck an der Beobachtung anzubringen ist.

Beansprucht man grössere Genauigkeit, so empfiehlt sich ein von Bunte<sup>1)</sup> angegebenes Verfahren. Man benutzt einen Apparat, dessen Construction darauf beruht, dass der Luftdruck, welcher niedriger ist als der normale, durch einen constanten Wasserdruck auf 760 mm ergänzt wird. Derartige Apparate sind ferner von L. Meyer<sup>2)</sup>, Städel und Hahn<sup>3)</sup>, Krafft<sup>4)</sup> u. A. angegeben.

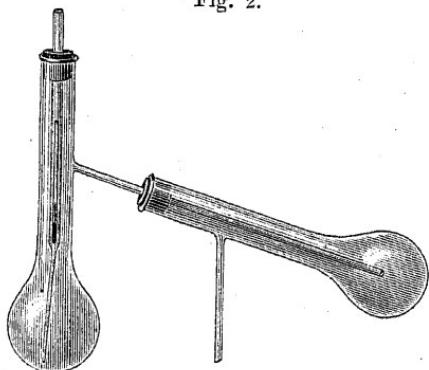
Die Erniedrigung des Siedepunktes bei Druckabnahme wird im Laboratorium verwerthet, um Substanzen zu destilliren, welche, bei gewöhnlichem Druck destillirt, Zersetzung erleiden, während sie im Vacuum bei einer hinlänglich erniedrigten Temperatur ohne Zersetzung destillirt werden können.

<sup>1)</sup> Bunte, Ann. Chem. 168, S. 129. — <sup>2)</sup> L. Meyer, Ebend. 195, S. 218. — <sup>3)</sup> Städel u. Hahn, Ebend. 195, S. 218. — <sup>4)</sup> Krafft, Ber. 22, 1889, S. 820.

Zur Bestimmung des Siedepunktes einer Substanz bei einem niedrigen Druck sind verschiedene Apparate angegeben worden. Wir begnügen uns, eine Methode zu beschreiben, welche neuerdings von Anschütz in die Laboratoriumspraxis eingeführt worden ist<sup>1)</sup>.

Zur Bestimmung des Siedepunktes von Flüssigkeiten unter verminderterem Druck verwendet Anschütz zwei Destillationskolben, welche in nebenstehender Weise (Fig. 2) mit einander luftdicht verbunden sind. In den Hals des ersten Kolsbens, welcher die zu destillirende Flüssigkeit enthält, ist mittelst Kautschuk-

Fig. 2.



stopfen eine dünnwandige Glasröhre eingesetzt, deren unteres Ende, in eine feine Capillare ausgezogen, bis auf den Boden des Destillationsgefäßes reicht. In der Glasröhre befindet sich ein dünnes Thermometer, dessen Quecksilberkugel kurz unter der Ausflussöffnung des Kolsbens sich befindet. Das obere

Ende der Glasröhre wird mit einem Kautschukschlauch, der durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann, versehen. Die Anordnung der Glasröhre zeigt nebenstehende Abbildung (Fig. 3). Bei der Destillation wird der Ansatz der Vorlage mit einem Manometer und weiter mit einer gut ziehenden Wasserstrahlpumpe verbunden. Auf diese Weise wird erreicht, dass die Kolben evakuiert und zugleich zur Vermeidung des Siedeverzuges ein langer Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt wird. Nach beendigter Operation wird der Schlauch, welcher die Vorlage mit der Pumpe verbindet, geschlossen, dann der Quetschhahn, welcher die das Thermometer enthaltende Glasröhre verschließt, geöffnet und auf diese Weise im Inneren des Apparates wieder

<sup>1)</sup> R. Anschütz, D. Destillat. unter verm. Druck im Laboratorium.  
Bonn 1887.

der Atmosphärendruck hergestellt. Die Vorlage kann dann abgenommen und durch eine neue ersetzt werden.

Handelt es sich darum, den Siedepunkt fester Substanzen unter verminderter Druck zu bestimmen, so verwendet man Kolben von nebenstehender Form (Fig. 4), bei welchen das Ansatzrohr erweitert und nach oben gebogen ist.

Fig. 3.

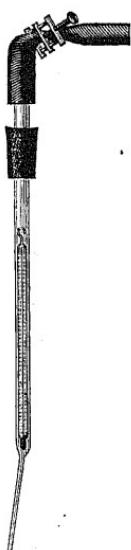
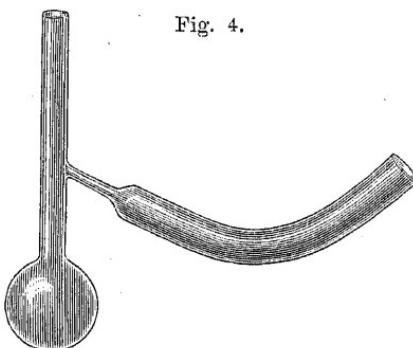


Fig. 4.



Dieses Rohr dient dann zur Vorlage, aus welcher das Destillat leicht entfernt werden kann.

Früher angewandte Methoden sind in der angeführten Broschüre von Anschütz erwähnt. Wir nennen hier noch einige Apparate, welche zum Theil mit Vorrichtungen zur fractionirten Destillation versehen sind. Es sind das die Apparate von Kolbe<sup>1)</sup>, Lewkowitsch<sup>2)</sup>, Schultz<sup>3)</sup>, Gautier<sup>4)</sup>, Valenta<sup>5)</sup>, Brühl<sup>6)</sup>. Einen Apparat zum Erhitzen von Flüssigkeiten am Rückflusskühler und nachfolgender Destillation hat W. Leather<sup>7)</sup> angegeben.

Die Zahl der Versuche, ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äusseren Drucke mit befriedigender Genauigkeit zum Ausdruck bringt, ist ausserordentlich

<sup>1)</sup> Kolbe, Chem.-Ztg. 13, S. 389. — <sup>2)</sup> Lewkowitsch, Chem. Soc. J. 1889, 1, p. 379. — <sup>3)</sup> Schultz, Ber. 23, 1889, S. 2569. —

<sup>4)</sup> Gautier, Bull. soc. chim. [3] 2, p. 675. — <sup>5)</sup> Valenta, Zeitschr. anal. Chem. 28, S. 673. — <sup>6)</sup> Brühl, Ber. 21, 1888, S. 3339. —

<sup>7)</sup> W. Leather, Chem. Soc. J. 8, p. 81.

gross. Theoretisch zwar ist das Problem durch die bereits oben erwähnte Formel von Clausius<sup>1)</sup>:

$$\frac{dt}{dp} = T \frac{v - v'}{r}$$

insofern gelöst, als mittelst dieser Formel die Aenderung der Siedetemperatur mit dem äusseren Druck sich in aller Strenge und zweifellos mit der grössten Genauigkeit berechnen lässt, wenn die Verdampfungswärme und die specifischen Volumina der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind. Bei niederen Drucken vereinfacht sich die Rechnung insofern bedeutend, als man dann das specifische Volum der Flüssigkeit  $v'$  gegen das des Dampfes  $v$  vernachlässigen und letzteres, in der Regel wenigstens, aus den Gasgesetzen berechnen kann. Kennt man ferner die specifischen Wärmeln  $c$  und  $c'$  von Flüssigkeit und Dampf (letztere auf constanten Druck bezogen), so liefert die Gleichung

$$\frac{dr}{dt} = c' - c,$$

welche das Gesetz von der Erhaltung der Energie fordert, auch die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur, und es wird so tatsächlich ermöglicht, die Dampfspannungskurve theoretisch zu ermitteln. In den meisten Fällen scheitert freilich die Durchführung einer solchen Rechnung an der Ungenauigkeit der experimentellen Daten; da außerdem die mathematischen Schwierigkeiten bei der Behandlung obiger Formeln nicht unerhebliche sind, so operirte man bisher fast ausschliesslich mit einigen rein empirisch gewonnenen Regelmässigkeiten, welche sich vorwiegend auf den Vergleich der Dampfspannungs- oder Siedetemperaturkurven verschiedener Stoffe beziehen.

Nur in wenigen Fällen, z. B. bei den homologen Fettsäuren, gilt das von Dalton 1801 aufgestellte Gesetz, wonach alle Flüssigkeiten eine gleiche Erniedrigung der Siedetemperatur erfahren, wenn bei gleichen Anfangsdrucken die Drucke eine gleiche Verminderung erfahren; andere homologe Reihen, wie z. B. die der Fettalkohole, fügen sich auch nicht annähernd unter obiges Gesetz, wie G. C. Schmidt<sup>2)</sup> eingehend untersuchte, und noch

<sup>1)</sup> Clausius, Mech. Wärmetheorie, Braunschweig 1877, S. 129. —

<sup>2)</sup> G. C. Schmidt, Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 433; 8, S. 626.

grössere Abweichungen findet man beim Vergleich chemisch mehr unterschiedener Substanzen. In einigen homologen Reihen bewahrheitet sich eine von Winkelmann<sup>1)</sup> angegebene Regel, wonach die Temperaturdifferenzen, welche zu gleichen Aenderungen eines bestimmten Anfangsdruckes gehören, nicht gleich sein, wie es Dalton's Gesetz fordern würde, sondern eine arithmetische Reihe bilden sollen.

Bessere Dienste leistet ein von Dühring<sup>2)</sup> angegebenes Gesetz, wonach man aus der Siedetemperatur  $t_n$  des Wassers, welche dem Drucke  $n$  entspricht, diejenige einer beliebigen Flüssigkeit  $T_n$  beim gleichen Drucke  $n$  mittelst der Gleichung

$$T_n = s + q t_n$$

berechnen kann, in welcher  $s$  und  $q$  zwei Constante bedeuten, die von der Natur der betreffenden Flüssigkeit abhängen. Zur Interpolation dürfte diese Formel wegen ihrer Einfachheit in einzelnen Fällen sich empfehlen, Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, darf sie jedoch nicht erheben. Complicirter und im Ganzen wohl genauer ist die Formel von Winkelmann<sup>3)</sup>, wonach die Siedetemperatur, die zum Drucke  $n$  gehört, sich berechnet zu

$$t_n = (a + b) n^{0,13507} \frac{dn}{d} - a,$$

darin ist  $d$  die aus dem Molekulargewicht zu berechnende,  $dn$  die zum Drucke  $n$  gehörige Dichte des gesättigten Dampfes;  $a$  und  $b$  sind zwei Constanten, die von der Natur der Flüssigkeit abhängen und deren physikalische Bedeutung leicht ersichtlich ist. Setzt man nämlich  $n = 0$ , so wird  $t_n = -a$ ;  $-a$  ist also die Temperatur, bei der die Flüssigkeit beginnt, Dampf auszusenden (sogen. „Verdampfungsgrenze“); setzt man  $n = 1$ , so wird  $t_n = b$ , welche Grösse also die Siedetemperatur beim Normaldruck darstellt. Die Prüfung der Formel fiel sehr befriedigend aus; doch hat sie einerseits etwas Unhandliches, weil die Dichte  $dn$ , wenn sie auch im Allgemeinen bei geringen Drucken von  $d$  nicht sehr verschieden ist, meistens nicht bekannt sein wird; außerdem ist es sehr fraglich, ob der „Verdampfungsgrenze“, die beim Wasser z. B. gleich  $-100^{\circ}$  gesetzt wird, eine

<sup>1)</sup> Winkelmann, Ann. Phys. [2] 1, S. 430. — <sup>2)</sup> Dühring, Neue Grundgedanken zur rationellen Physik u. Chemie. Leipzig 1878; vergl. auch Ann. Phys. [2] 11, S. 163. — <sup>3)</sup> Winkelmann, Ann. Phys. [2] 11, 534.

physikalische Bedeutung inne wohnt, da ja doch alle unsere molekularen Vorstellungen zu der Anschauung hindrängen, dass erst beim absoluten Nullpunkte, nämlich — 273°, der Dampfdruck gleich null wird.

In der That stösst man denn auch auf viel augenfällige Regelmässigkeiten, wenn man die Siedetemperatur nicht vom gewöhnlichen, sondern vom absoluten Nullpunkte an zählt. Wie nämlich Ramsay und Young<sup>1)</sup>, deren ausgedehnte Untersuchungen über die Verdampfung von Flüssigkeiten in vieler Hinsicht wichtige Erkenntniss brachten, an zahlreichen Beispielen nachweisen konnten, ist das Verhältniss der absoluten (d. h. von — 273° an gezählten) Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe, welche zum gleichen Druck gehören, nahe constant; beim Vergleich chemisch sehr verschiedener Stoffe ändert sich obiges Verhältniss der Temperatur proportional.

In der folgenden Tabelle sind, entnommen den Messungen Schumann's<sup>2)</sup>, die absoluten Siedetemperaturen, welche den darüber stehenden Drucken entsprechen, für eine Anzahl Ester, also chemisch sehr nahe stehender Stoffe, angeführt:

Substanz	$T_1$ 760 mm	$T_2$ 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
Methylformiat . . . . .	305,3	273,7	1,115
Methylacetat . . . . .	330,5	296,5	1,115
Methylpropionat . . . . .	352,9	316,7	1,114
Methylbutyrat . . . . .	375,3	336,9	1,114
Methylvalerat . . . . .	389,7	350,2	1,113
Aethylformiat . . . . .	327,4	293,1	1,117
Aethylacetat . . . . .	350,1	314,4	1,114
Aethylpropionat . . . . .	371,3	333,7	1,113
Aethylbutyrat . . . . .	392,9	352,2	1,116
Aethylvalerat . . . . .	407,3	365,3	1,115
Propylformiat . . . . .	354,0	318,0	1,113
Propylacetat . . . . .	373,8	336,1	1,112
Propylpropionat . . . . .	395,2	355,0	1,113
Propylbutyrat . . . . .	415,7	374,2	1,111
Propylvalerat . . . . .	428,9	385,6	1,112

<sup>1)</sup> Ramsay u. Young, Phil. Mag. [5] 20, p. 515; 21, p. 83, 135; 22, p. 32; Zeitschr. physik. Chem. I, S. 249. — <sup>2)</sup> Schumann, Ann. Phys. [2] 12, S. 58.

Nach der Regel von Ramsay und Young muss das Verhältniss der in einer Verticalcolumne befindlichen Siedetemperaturen zweier beliebiger Stoffe gleich sein; bildet man daher die Quotienten  $\frac{T_1}{T_2}$ , so muss sich für alle ein fast constanter Werth ergeben, was die letzte Columnne in der That auf das Schlagendste bestätigt.

Auf ganz andere Verhältnisse stösst man beim Vergleich der Siedecurven zweier chemisch sehr verschiedener Stoffe, wie z. B. Quecksilber und Wasser. In der folgenden Tabelle sind einige zum Drucke  $p$  gehörige Siedetemperaturen (in absoluter Zählung) aufgeführt:

p	T		Verhältniss
	Hg	H <sub>2</sub> O	
34,4	495,15	304,5	1,6262
157,15	553,2	334,2	1,6553
760,83	631,68	373,03	1,6934
2904,5	721,0	415,36	1,7359

Das Verhältniss zweier zum gleichen Drucke gehöriger Siedetemperaturen ist hier keineswegs constant, sondern steigt mit der Temperatur an; bildet man jedoch die Quotienten aus Zunahme jenes Verhältnisses, dividirt durch die dazugehörige Siedepunktserhöhung des Quecksilbers, so findet man für die drei Intervalle obiger Tabelle:

0,00050, 0,00048, 0,00048,

d. h. es wächst das Verhältniss der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen linear mit der Temperatur; bildet man die entsprechende Zunahme, welche einer Steigerung der Siedetemperatur des Wassers entspricht, so findet man 0,00098 und man kann die absolute Siedetemperatur  $T$  des Quecksilbers für einen beliebigen Druck aus der des Wassers  $T_0$  beim gleichen Druck aus der Gleichung

$$T = T_0 \cdot 1,6934 [1 + 0,00098 (T_0 - 373)]$$

berechnen; darin ist  $1,6934 = \frac{T}{T_0}$ , wenn  $T_0 = 373$ , der Dampfdruck also dem einer Atmosphäre gleich wird.

Wie Guldberg<sup>1)</sup> in Weiterführung der Theorie von van der Waals nachwies, ist bei denjenigen Stoffen eine Constantz des Verhältnisses der auf gleichen Druck bezogenen Siedetemperaturen zu erwarten, welche nicht sehr verschiedene kritische Drucke besitzen; letzteres stimmt mit Ramsay und Young insofern überein, als diese Bedingung bei chemisch ähnlichen Substanzen erfüllt zu werden pflegt. Die Bemerkungen Wildermann's<sup>2)</sup> über die Beziehungen zwischen dem Verlauf der Siedecurven und der chemischen Natur der Stoffe scheinen nichts wesentlich über die Forschungen von Ramsay und Young Hinausgehendes zu enthalten.

Auch beim Vergleich der Verdampfungswärmen verschiedener Stoffe haben sich gewisse Regelmässigkeiten ergeben; so ist von Desprets<sup>3)</sup> der Satz aufgestellt worden, dass die Verdampfungswärme, dividirt durch die Zunahme, welche das specifische Volum der Flüssigkeit beim Verdampfen erfährt, bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung gleich ist. Van der Waals<sup>4)</sup> hingegen hat aus seiner Theorie der Flüssigkeiten theoretisch das Resultat abgeleitet, dass obiger Quotient bei „gleichen reducirten Temperaturen“ (gleichen Bruchtheilen der kritischen Temperatur) dem kritischen Druck proportional sei. Thatsache jedoch ist, dass die Regel von Desprets in manchen Fällen recht gut stimmt; vergleichen wir die verschiedenen Substanzen beim Siedepunkt, wo sie den gemeinsamen Dampfdruck einer Atmosphäre besitzen, so können wir das Volum der Flüssigkeit gegen das des Dampfes in erster Annäherung vernachlässigen und letzteres nach den Gasgesetzen proportional  $\frac{T}{M}$  setzen, wenn  $M$  das Molekulargewicht und  $T$  die Siedetemperatur in absoluter Zählung bedeuten. Dann wird, wenn  $r$  die Verdampfungswärme pro Gramm Substanz bedeutet,

$$\frac{rM}{T} = \text{const.},$$

oder die molekulare Verdampfungswärme ist der absoluten Temperatur des Siedepunktes proportional

<sup>1)</sup> Guldberg, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 374. — <sup>2)</sup> Wildermann, Ber. 23, S. 1254, 1468, 2146 (1890). — <sup>3)</sup> Desprets, Ann. ch. phys. 24, p. 223 (1823). — <sup>4)</sup> van der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes. Deutsch von Roth. Leipzig 1881, S. 138.

(Regel von Trouton). Dieselbe ist von Schiff<sup>1)</sup> für organische Substanzen, insbesondere für zusammengehörige Gruppen, recht gut bestätigt gefunden; es schwankte der Werth obigen Ausdrucks nur wenige Procente um den Mittelwerth rund 20. Grösser sind die Schwankungen für andere Stoffe; bei Wasser z. B. ist  $\frac{536,3 \times 18}{373} = 25,9$ , also bedeutend grösser als obiger Mittelwerth,

in anderen Fällen wieder viel kleiner. Immerhin kann obige Regel zur rohen Schätzung unbekannter Verdampfungswärmen oder, wenn letztere bekannt sein sollte, zur Berechnung des Siedepunktes dienen.

In der folgenden Tabelle sind für einige Substanzen die Werthe der Quotienten von molekularer Verdampfungswärme und absoluter Siedetemperatur aufgeführt:

S u b s t a n z	$\frac{M r}{T}$
Kohlenwasserstoffe . . . . .	20 — 21
Ester . . . . .	21
P Cl <sub>3</sub> , P (weiss) . . . . .	21,2
C O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, C S <sub>2</sub> . . . . .	21,4
S, SiCl <sub>4</sub> . . . . .	21,6
Hg . . . . .	22,0
Br, HJ . . . . .	23,0
N H <sub>3</sub> . . . . .	23,6
H <sub>2</sub> O . . . . .	25,9
O, N . . . . .	26 — 30

Zu beachten ist, dass für  $M$  dasjenige Molekulargewicht einzuführen ist, welches sich aus der Dichte des gesättigten Dampfes bei der Siedetemperatur unter Atmosphärendruck berechnet. Da  $2 T$  die äussere Arbeit ist, die bei der Verdampfung einer Gramm-Molekel geleistet wird, so kann die obige Regel auch dahin ausgedrückt werden, dass die bei der Verdampfung geleistete äussere Arbeit etwa  $1/12$  von der Aenderung der Gesamtenergie ausmacht; durch Combination jener Regel mit der

1) Schiff, Ann. Chem. 234, S. 338.

Nernst, Siedepunkt.

Formel von Cläusius ergiebt sich, dass die Werthe von  $T \frac{dp}{dT}$  bei dem gleichen Druck annähernd gleich sein müssen. Wie Ramsay und Young, welche diese Forderungen bestätigt fanden, ferner constatirten, ist die Zunahme des Productes  $T \frac{dp}{dT}$  mit wachsendem Druck bei allen beständigen Stoffen zwischen Drucken von 150 bis 2000 mm die gleiche, und der gleiche Satz gilt demnach für die auf gleiche Volume gesättigten Dampfes verschiedener Flüssigkeiten bezogenen Verdampfungswärmen. Auch für die obigen Producte gilt der gleiche Satz, wie für die absoluten Siedetemperaturen selber, indem Ramsay und Young den Quotienten jener Grössen für zwei beliebige Flüssigkeiten, aber bezogen auf gleichen Druck, entweder constant oder nur wenig (bei nicht zu hohen Drucken) linear mit der Temperatur veränderlich fanden.

## 2. Der kritische oder sogenannte „absolute Siedepunkt“.

Erhitzt man eine mit ihrem gesättigten Dampfe in Beziehung befindliche Flüssigkeit, so nimmt die Dichte des gesättigten Dampfes sehr schnell zu, weil die Dampftension mit der Temperatur rapide ansteigt; die Flüssigkeit selber, welche sich in Folge der Temperaturerhöhung ausdehnt, vermindert umgekehrt fortwährend ihre Dichte. Es fragt sich nun, ob ein Punkt existirt, in welchem Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe einander gleich werden; die Untersuchung dieser Frage führte zur Entdeckung der kritischen Erscheinungen, welche von maassgebender Bedeutung für unsere Auffassung der Natur des flüssigen Aggregatzustandes überhaupt geworden sind.

Wie nämlich Cagniard de la Tour<sup>1)</sup> entdeckte und Andrews<sup>2)</sup> später eingehend untersuchte, beobachtet man beim Comprimiren von Gasen oder beim Erhitzen von in einem Gefäß eingeschlossenen Flüssigkeiten einige auffällige Vorgänge. Comprimirt man ein Gas, wie z. B. Kohlensäure, so theilt sich

<sup>1)</sup> Cagniard de la Tour, Ann. ch. phys. [2] 21, 121, 178; 22, 411, (1821). — <sup>2)</sup> Andrews, Transact. of Roy. Soc. 159, 583; 166, 421.

der anfänglich homogene Inhalt bei genügend hohem Druck und genügend tiefer Temperatur in zwei, durch eine scharfe Trennungsfläche geschiedene, in sich homogene Theile, es ist mit anderen Worten theilweise Verflüssigung eingetreten. Der Druck, bei dem dies eintritt, entspricht natürlich der Maximalspannung der ausgeschiedenen Flüssigkeit, und er wächst demzufolge mit der Temperatur sehr bedeutend. Es entsteht nun die Frage, ob bei jeder Temperatur genügend hohem Druck gegenüber Verflüssigung eintritt, eine Frage, die durch die Versuche der oben genannten Forscher in verneinendem Sinne entschieden ist. Unterhalb  $30,9^{\circ}$  ist z. B. Kohlensäure durch Anwendung <sup>1)</sup> Drucken noch unter 70 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand überführbar; oberhalb jener Temperatur kann man den Druck beliebig steigern, ohne dass der Gasinhalt inhomogen wird und Verflüssigung stattfindet.

Erwärmst man umgekehrt ein mit flüssiger und <sup>2)</sup> fester Kohlensäure beschicktes Glasrohr, so findet allmäßige Verdampfung statt, weil der Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure schneller zunimmt, als der Druck in dem gasförmigen Theile in Folge der Temperatursteigerung. Bei  $30,9^{\circ}$  aber, wo der Dampfdruck auf 70 Atmosphären gestiegen ist, findet plötzliche Verdampfung der gesamten Flüssigkeitsmenge statt, der Meniscus, der die Flüssigkeit vom Gase trennte, verschwindet, nachdem er bereits immer flacher zu werden begonnen hatte, bei dieser Temperatur völlig und der Rohrinhalt ist homogen geworden. Kühlst man ab, so erscheint bei der gleichen Temperatur ein Nebel, der sich alsbald als Flüssigkeit auf dem Boden sammelt.

Diese ungemein merkwürdigen Erscheinungen nennt man die „kritischen“. Die Temperatur, oberhalb deren die Flüssigkeit aufhört, existenzfähig zu sein, heißt die „kritische Temperatur“ (auch „absoluter Siedepunkt“), die Dampfspannung der Flüssigkeit in diesem Punkte der „kritische Druck“ und ihr specifisches Volumen „das kritische Volumen“. Diese drei Größen sind in jeder einheitlichen Flüssigkeit die charakteristischen kritischen Daten, welche, wie van der Waals<sup>1)</sup> in seiner berühmten Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nachwies, für das ganze Verhalten der Gase und Flüssigkeiten charakteristisch sind.

<sup>1)</sup> van der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes, Leipzig 1881.

Die kritischen Erscheinungen ermöglichen es, eine Flüssigkeit auf continuirlichem Wege, d. h. ohne während der Verwandlung durch theilweise Verdampfung inhomogen zu werden, in ein Gas und umgekehrt überzuführen. Man erwärmt eine Flüssigkeit bis über die kritische Temperatur, indem man fortwährend den äusseren Druck grösser als ihren Dampfdruck und schliesslich grösser als ihren kritischen Druck erhält; lässt man nun eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so bleibt die ursprünglich flüssige Masse homogen bis zu beliebiger Verdünnung; sie ist also in eine gasförmige stetig übergeführt worden. Um umgekehrt ein ~~sog.~~ <sup>continuirlich</sup> in eine Flüssigkeit umzuwandeln, braucht man ~~etwa~~ <sup>die</sup> Temperatur nur über die kritische zu steigern, während man ~~den~~ <sup>ihnen</sup> Druck immer kleiner als zur Condensation erforderlichen ~~Mält~~ <sup>Kommt</sup>, hierauf bis über den kritischen Druck zu com. (bei ~~w~~ <sup>und</sup> unter die kritische Temperatur abzukühlen, ~~w~~ <sup>berlican</sup> den äusseren Druck immer grösser erhält, als der Max. ~~Spannung~~ <sup>Druck</sup> der Flüssigkeit entspricht; lässt man nun wieder ~~eine~~ eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so wird die ursprünglich gasförmige Masse inhomogen, sie entsendet Dampf und ist also als eine Flüssigkeit anzusprechen.

Die Bezeichnung „absoluter Siedepunkt“ röhrt von Mendelejeff<sup>1)</sup> her; da man aber hierunter gewöhnlich den von  $-273^{\circ}$  an gezählten Siedepunkt einer Flüssigkeit versteht, so kann sie zu Verwechslungen Anlass geben und es ist daher der Benennung „kritische Temperatur“ der Vorzug zu geben, um so mehr, als sie neuerdings allgemein acceptirt worden ist.

Im Folgenden sind für eine Anzahl Stoffe die kritischen Temperaturen  $T_1$  (in absoluter Zählung) und der kritische Druck  $\pi$  (in Atmosphären) verzeichnet; unter  $T$  befinden sich die Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck aufgeführt. Die Zahlen sind den Messungen von Cagniard, Andrews, Sajotschewski<sup>2)</sup>, Hannay<sup>3)</sup>, van der Waals<sup>4)</sup>, Ans dell<sup>5)</sup>, Janssen<sup>6)</sup>, Pawlewski<sup>7)</sup>, Nadejdine<sup>8)</sup>, Wroblewski<sup>9)</sup>,

1) Mendelejeff, Ann. Chem. 119, 11. — 2) Sajotschewski, Wied. Beibl. 3, 741. — 3) Hannay, Proc. of Roy. Soc. 32, 294. — 4) van der Waals, Beibl. 4, 704. — 5) Ans dell, Proc. of Roy. Soc. 29, 209. — 6) Janssen, Wied. Beibl. 2, 136. — 7) Pawlewski, Ber. 15, 2463, 1882; 16, 2633, 1883. — 8) Nadejdine, Wied. Beibl. 7, 678; 9, 721; Exner's Rep. der Physik 23, 639. — 9) Wroblewski, Wien. Akad. Ber. 91, 696, 709; 97, 1378; Ann. phys. 20, 251.

Olszewski<sup>1)</sup>, Dewar<sup>2)</sup>, Young<sup>3)</sup>, Vincent und Chappuis<sup>4)</sup> entnommen; wegen weiterer Einzelheiten sei auf die sehr vollständige Zusammenstellung verwiesen, welche Heilborn<sup>5)</sup> kürzlich über die kritischen Daten erbracht hat.

S u b s t a n z	Formel	T	$T_1$	$\frac{T}{T_1}$	$\pi$
Sauerstoff . . . . .	O <sub>2</sub>	91,6	154,2	0,594	50
Stickstoff . . . . .	N <sub>2</sub>	78,6	127	0,619	34
Chlor . . . . .	Cl <sub>2</sub>	239,4	419	0,571	83,9
Brom . . . . .	Br <sub>2</sub>	336	575	0,584	—
Wasser . . . . .	H <sub>2</sub> O	638	373	0,585	200
Stickoxydul . . . . .	N <sub>2</sub> O	183	309,4	0,591	73,1
Stickoxyd . . . . .	NO	119,4	179,5	0,665	—
Stickstoffdioxyd . . . . .	NO <sub>2</sub>	295,5	444,2	0,665	—
Kohlenoxyd . . . . .	CO	83	135,5	0,622	35,7
Kohlensäure . . . . .	CO <sub>2</sub>	194	304	0,638	73
Schweflige Säure . . . . .	SO <sub>2</sub>	263	428,4	0,614	78,9
Schwefelwasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub> S	211,2	373,2	0,566	92
Schwefelkohlenstoff . . . . .	CS <sub>2</sub>	319,3	545,4	0,586	74,7
Cyan . . . . .	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	252	397	0,635	77,9
Methylalkohol . . . . .	CH <sub>4</sub> O	334,5	505,9	0,661	71,3
Aethylalkohol . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	351,3	507,8	0,692	64,6
Propylalkohol . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	370,2	531	0,697	53,3
Isopropylalkohol . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	355,1	507,6	0,700	53,1
Butylalkohol . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	389	560,1	0,694	—
Isobutylalkohol . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	381	538	0,708	48,3
Amylalkohol . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	410	621	0,660	—
Allylalkohol . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	370	544,9	0,679	—
Aethyläther . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	308	463	0,665	36,9
Essigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	391	544,5	0,658	—
Propionsäure . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	410	612,9	0,669	—
Buttersäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	429	611	0,702	—

<sup>1)</sup> Olszewski, Compt. rend. 100, 350, 940; Ann. Phys. 31, 66. —  
<sup>2)</sup> Dewar, Phil. Mag. [5] 18, 210. — <sup>3)</sup> Young, Chem. Soc. J. 55, 507. — <sup>4)</sup> Vincent und Chappuis, Journ. de phys. [2] 5, 58; Compt. rend. 103, 379. — <sup>5)</sup> Heilborn, Zeitschr. physik. Chem. 7, 601.

S u b s t a n z	Formel	T	T <sub>1</sub>	$\frac{T}{T_1}$	$\pi$
Aethylformiat . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	327,3	504,5	0,649	49
Propylformiat . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	355	533,8	0,665	42,7
Isobutylformiat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	370,9	551,2	0,678	38,3
Methylacetat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	329	504,8	0,652	52,5
Aethylacetat . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	348,7	517,6	0,674	41,1
Propylacetat . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	373	549,3	0,679	34,8
Isobutylacetat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	389,4	561,3	0,694	31,4
Methylpropionat . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	352,9	528,7	0,667	39,9
Aethylpropionat . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	371,6	545	0,687	34,6
Methylbutyrat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	375	551	0,681	36,0
Aethylbutyrat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	393	565,8	0,680	30,2
Aethylisobutyrat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	386	553,4	0,698	30,1
Methylvalerat . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	390	566,7	0,688	31,5
Aceton . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	329,3	505,8	0,651	52,2
Acetaldehyd . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	294	441	0,667	—
Methan . . . . .	CH <sub>4</sub>	109	191,2	0,570	—
Aethylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	163	282	0,578	58
Acetylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	310	—	68
Amylen . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	307	474	0,648	34
Benzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353	553,6	0,638	49,5
Diallyl . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	332	507,4	0,654	—
Toluol . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	383	593,8	0,645	—
Terpentinöl . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	432	649	0,666	—
Ammoniak . . . . .	NH <sub>3</sub>	234,5	404	0,580	114
Methylamin . . . . .	NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	271	428	0,668	72
Dimethylamin . . . . .	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	281	436	0,645	56
Trimethylamin . . . . .	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	282,3	433,5	0,651	41
Aethylamin . . . . .	NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	291,5	450	0,648	66
Diäthylamin . . . . .	NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	330	489	0,675	40
Triäthylamin . . . . .	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	362	532	0,680	30
Propylamin . . . . .	NH <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	322	491	0,656	50
Dipropylamin . . . . .	NH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	370,4	550	0,673	31
Chlorwasserstoff . . . . .	HCl	238	324,5	0,733	86
Methylchlorid . . . . .	CH <sub>3</sub> Cl	249,3	414,5	0,602	—
Methylenchlorid . . . . .	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	315	518	0,608	—

Substanz	Formel	T	$T_1$	$\frac{T}{T_1}$	$\pi$
Chloroform . . . . .	$\text{CHCl}_3$	333,2	533	0,625	54,9
Kohlentetrachlorid . . . .	$\text{CCl}_4$	349,5	555	0,630	58,1
Aethylchlorid . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	284	455,6	0,624	54
Propylchlorid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	319,2	494	0,646	—
Aethylbromid . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	312,1	499	0,626	—
Methyljodid . . . . .	$\text{CH}_3\text{J}$	316,8	528	0,600	—
Aethyljodid . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	345	554	0,628	—

Neuerdings sind von S. Young<sup>1)</sup> folgende kritische Daten, wie es scheint, mit sehr grosser Genauigkeit gemessen worden:

#### Kritische Daten.

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Temperatur	Druck in mm	Volum
Fluorbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	95,8	559,55	33 912	2,822
Chlorbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112,2	633	33 912	2,731
Brombenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	156,6	670	33 912	2,059
Jodbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	203,4	721	33 912	1,713
Benzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_6$	77,84	561,5	36 395	3,293
Kohlenstofftetrachlorid	$\text{CCl}_4$	153,45	556,15	34 180	1,799
Zinnchlorid . . . . .	$\text{SnCl}_4$	259,3	591,7	28 080	1,347
Aether . . . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	73,84	467,4	27 060	3,801
Methylalkohol . . . . .	$\text{CH}_3\text{OH}$	31,93	513,0	59 760	3,697
Aethylalkohol . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45,90	516,1	47 850	3,636
Propylalkohol . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	59,87	536,7	38 120	3,634
Essigsäure . . . . .	$\text{CH}_3\text{COOH}$	59,86	594,6	43 400	2,846

Für Wasser fand Cailletet<sup>2)</sup> den kritischen Druck zu 200,5 Atmosphären und die kritische Temperatur zu 365° in

<sup>1)</sup> S. Young, Phil. Mag. [5] 33, 153; 34, 505 (1893). —

<sup>2)</sup> Cailletet, Compt. rend. 1891, Nr. 21; Batelli, Mem. di R. Acc. de Torino [2] 41, 1890; Beibl. 15, 640.

gewöhnlicher oder zu  $638^{\circ}$  in absoluter Zählung. Von den kritischen Daten ist die Bestimmung des kritischen Volums bei Weitem die schwierigste.

Eine theoretische Berechnung der kritischen Daten ermöglichte die Theorie von van der Waals<sup>1)</sup>, welcher als für Gase und Flüssigkeiten gültig die Zustandsgleichung

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = (1 + a)(1 - b) \cdot \frac{T}{273}$$

aufstellte; darin bedeuten  $p$ ,  $v$ ,  $T$  den Druck, das Volum und die absolute Temperatur der Flüssigkeit oder des Gases, und zwar ist als Einheit des Volums dasjenige beim Nullpunkt der Celsius'schen Scala und beim Drucke  $= 1$  gewählt;  $a$  und  $b$  sind zwei Constanten, die nach der Theorie mit dem kritischen Volum  $x$ , der kritischen Temperatur  $T_1$  und dem kritischen Drucke  $\pi$  durch die Beziehungen verknüpft sind:

$$x = 3b; T_1 = \frac{8}{27} \frac{a}{1+a} \cdot \frac{273}{b(1-b)}; \pi = \frac{a}{27b^2}.$$

Für Kohlensäure z. B. ergeben sich die Constanten aus dem Verhalten dieses Gases bei höheren Drucken zu

$$a = 0,00874 \text{ und } b = 0,0023,$$

woraus sich mittelst obiger Gleichungen

$x = 0,0069$ ,  $T_1 = 273 + 32,5^{\circ}$ ,  $\pi = 61$  Atmosphären berechnet, während Andrews direct fand

$$x = 0,0066, T_1 = 273 + 30,9^{\circ}, \pi = 70 \text{ Atmosphären.}$$

Die Uebereinstimmung dieser auf gänzlich verschiedenen Wegen gefundenen Daten ist im höchsten Maasse beachtenswerth.

Wie Guldberg<sup>2)</sup> auffand, entfernt sich der Siedepunkt  $T$  einer Substanz unter gewöhnlichem Drucke (in absoluter Zählung) nicht sehr vom Werthe  $\frac{2}{3} T_1$ ; tatsächlich lehrt die Betrachtung der vorletzten Column der Tabelle S. 21 bis 23, dass das Verhältniss  $\frac{T}{T_1}$  meistens vom Werthe  $\frac{2}{3}$  nicht allzu sehr sich entfernt.

Aus der bereits wiederholt discutirten (S. 7 u. 12) Formel von Clausius

$$r = \frac{T dp}{dT} (v - v')$$

<sup>1)</sup> von der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes, Leipzig 1881. — <sup>2)</sup> Guldberg, Zeitschr. phys. Chem. 5, 374.

ergiebt sich, dass beim kritischen Punkte, woselbst

$$v = v'$$

wird,

$$r = 0$$

werden muss, d. h. beim kritischen Punkte ist die Verdampfung mit keiner Entwicklung oder Absorption von Wärme verbunden. Thatsächlich constatirte Mathias<sup>1)</sup> durch Messungen, welche an Kohlensäure und Stickoxydul angestellt wurden, dass in der Nähe des kritischen Punktes die Verdampfungswärme rapide abnimmt, um gegen Null zu convergiren.

Schliesslich sei noch eines für uns hier besonders wichtigen Satzes, der sich ebenfalls als eine Folge aus der Theorie von van der Waals ergiebt, Erwähnung gethan, wonach die zu gleichen Bruchtheilen des kritischen Druckes gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier Stoffe in einem constanten Verhältniss stehen, nämlich in demjenigen der kritischen Temperaturen beider Stoffe. So beträgt z. B. für die Bruchtheile des kritischen Drucks

$$0,0023 \quad 0,0885 \quad 0,2360 \quad 0,590$$

das Verhältniss der entsprechenden Siedetemperaturen von Aether und Fluorbenzol beziehentlich

$$0,8411 \quad 0,8394 \quad 0,8370 \quad 0,8343,$$

ist also nahe constant und zwar gleich dem Verhältniss ihrer kritischen Temperaturen (0,8353). — Wegen der näheren theoretischen und experimentellen Begründung dieser und anderer Sätze aus der Theorie der Flüssigkeiten sei auf die „Theoretische Chemie“ von W. Nernst (Stuttgart 1893), S. 185 ff. verwiesen.

### 3. Siedepunktsregelmässigkeiten.

Von Siedepunktsregelmässigkeiten erwähnen wir hier zunächst diejenigen, welche über die Siedepunkte der Elemente in Beziehung auf das periodische System angegeben sind.

Lothar Meyer<sup>2)</sup> giebt eine Zusammenstellung der bis jetzt bestimmten Siedepunkte der Elemente in folgender Tabelle an:

<sup>1)</sup> Mathias, Ann. ch. phys. [6] 21, 69. — <sup>2)</sup> Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie, S. 150.

I.	H unter 70	—	—	—	—	—	Li
II.	—	—	—	N unter 70	O unter 70	F unter 100	Na 1130-1230
III.	—	—	—	P 563	S 720	Cl 240	K 990-1000
IV.	Zn 1205	Ga ?	—	As	Se 938	Br 331	Rb ?
V.	Cd 1040	Zn ?	Sn 1870-2070	Sb 1360-1870	Te unter 1600	J 487	Cs ?
VI.	Hg 633	Fe ?	Pb 1360-1870	Bi 1360-1870	—	—	—

Die Tabelle soll eine Uebersicht der Siedepunkte der Elemente in absoluten Temperaturen geben. Sie sind geordnet nach den Curvenabschnitten der Volumcurve und in der Reihenfolge, in welcher sie sich auf derselben befinden. Lothar Meyer macht aus den angegebenen Daten folgende Schlussfolgerung<sup>1)</sup>.

„Aus diesen unvollständigen Zahlen lässt sich wenigstens soviel schliessen, dass die Siedepunkte den Schmelzpunkten ähnlich variiren. In den meisten Familien scheinen sie wie diese mit den Atomgewichten zu steigen, nur die beiden am Anfang und Ende der steigenden Curvenäste stehenden Familien, die der Alkalimetalle und die Zinkgruppe, zeigen das umgekehrte Verhalten.“

Fr. Wächter giebt an<sup>2)</sup>, dass die Siedepunkte der Elemente, soweit bekannt, vom Fluor bis Silicium mit dem steigenden Atomgewicht und der steigenden Valenz zunehmen, von da bis zum Cäsium nehmen sie ab mit dem steigenden Atomgewicht und der fallenden Valenz.

Die Siedepunkte der anorganischen, meist sehr schwer flüchtigen Verbindungen sind im Ganzen noch wenig bekannt; es mögen hier daher nur einige Bemerkungen über die Halogenmetalle Platz finden. Bei den schwer flüchtigen Halogenmetallen, wie z. B. den Halogensalzen der Alkalien, nimmt die Flüchtigkeit ab in der Reihe von Jod bis Chlor; so ist Kaliumjodid leichter flüchtig als Kaliumbromid und letzteres leichter

<sup>1)</sup> Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie, S. 151. —  
<sup>2)</sup> Fr. Wächter, Ber. 11, 1878, S. 11.

flüchtig als Kaliumchlorid. Bei den leicht flüchtigen Halogenverbindungen kehrt sich aber die Reihenfolge um, wie ein Blick auf folgende von V. Meyer und Freyer<sup>1)</sup> erhaltene Zahlen zeigt, und bei mittlerer Flüchtigkeit scheint der Unterschied zwischen den verschiedenen Halogenverbindungen eines Elementes ganz zu verschwinden.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Bortrichlorid . . . . .	17°	-bromid . . . . .	90°
Siliciumtetrachlorid . . . . .	59°	-bromid . . . . .	153°
Phosphortrichlorid . . . . .	76°	-bromid . . . . .	175°
Antimontrichlorid . . . . .	223°	-bromid . . . . .	275°
Quecksilberchlorid . . . . .	307°	-bromid . . . . .	325°
Wismuthchlorid . . . . .	447°	-bromid . . . . .	453°
Zinckchlorür . . . . .	606°	-bromid . . . . .	619°
Zinkchlorid . . . . .	730°	-bromid . . . . .	650°

Die Temperatur, bei welcher der Siedepunkt einer Chlorverbindung mit dem einer Bromverbindung zusammenfällt, liegt nach dieser Untersuchung also bei 450° bis 600° C. Ob diese Schlussfolgerung im Allgemeinen Gültigkeit besitzt, können nur ausgedehntere Untersuchungen lehren. (Bei den organischen Verbindungen sieden die Jodide durchweg höher als die Chloride, wie weiter unten gezeigt werden wird.)

Was die organischen Verbindungen anbetrifft, bei welchen naturgemäß die meisten Siedepunktsregelmässigkeiten beobachtet worden sind, so war es Kopp, welcher zuerst auf die existirenden Regelmässigkeiten hinwies.

Im Jahre 1842 stellte er das Gesetz auf<sup>2)</sup>, „dass gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Unterschiede in den Siedepunkten entsprechen“. In einer langen Reihe von Arbeiten setzte genannter Forscher auseinander, dass in homologen Reihen von Verbindungen gleichen chemischen Charakters der Siedepunkt für eine Differenz von CH<sub>2</sub> um 19° steige, dass also der Aethyl-ester einer Säure durchschnittlich 19° höher siede, als der entsprechende Methylester; den gleichen Unterschied zeigen die homologen Reihen der Säuren, Alkohole etc. Eine Säure

1) F. Freyer u. V. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. 2, S. 1. —  
2) Kopp, Ann. Chem. 41, S. 86 u. 169; 50, S. 142.

siedet nach Kopp um  $45^{\circ}$  höher, als der entsprechender ester derselben.

Da sich Kopp analoge Verbindungen binär zusammendachte, so mussten nach seiner Auffassung isomere wie z. B. Buttersäure und Aethylacetat gleiche Siedepunkte haben. Da der Unterschied aber etwa  $80^{\circ}$  beträgt, ein Wert, der Kopp nicht erklären konnte, so stellten einzelne wie z. B. W. Schröder, das Stattfinden von Gesetzmäßigkeiten in Abrede<sup>1)</sup>. Schröder änderte später dahin ab, dass der Siedepunkt einer Verbindung von der Anzahl auch von der Art der Gruppierung abhängig sei.

Als Schröder aus dieser an sich richtigen und mein angenommenen Idee Schlüsse auf die Constitution versuchte<sup>2)</sup>, welche aus chemischen Gründen nichtlich waren, wandte sich Kopp<sup>3)</sup> gegen diese Schlüsse und es entstand zwischen beiden Forschern eine Pole. Deshalb resultatlos verlief, weil das vorliegende Material anderer Forscher nicht hinreichend genug einer derartigen Verwendung war. Kopp untersuchte Folge selber eine grosse Anzahl organischer Körper. Siedepunkt hin und schloss 1855 seine Untersuchungen mit dem Resultat ab<sup>4)</sup>, dass sich die früher auf Regelmässigkeit, wonach in homologen Reihen die Siedepunkte um  $19^{\circ}$  wachsen, bestätigt habe.

Er stellte u. A. folgende Tabelle auf, in welcher er die berechneten Siedepunkte meist gut mit den beobachteten stimmen lässt:

	Alkohole:		Este:
	beob.	ber.	
Methylalkohol . . .	$65^{\circ}$	$59^{\circ}$	Methylformiat
Aethylalkohol . . .	$78^{\circ}$	$78^{\circ}$	{ Methylacetat .
Propylalkohol . . .	$96^{\circ}$	$97^{\circ}$	Aethylformiat .
Butylalkohol . . .	$109^{\circ}$	$116^{\circ}$	Aethylacetat .
Amylalkohol . . .	$132^{\circ}$	$135^{\circ}$	{ Methylbutyrat Aethylpropionat

<sup>1)</sup> W. Schröder, Die Mol.-Vol. der chem. Verbindungen 1843. — <sup>2)</sup> W. Schröder, Ann. Phys. 79, S. 34. Ann. Phys. 81, S. 374. — <sup>3)</sup> Kopp, Ann. Chem. 96, S.

Ester:

	beob.	ber.
Methylvalerat . .	115°	112°
Amylformiat . .	116°	112°
Aethylbutyrat . .	115°	112°
Aethylvalerat . .	133°	131°
Amylacetat . . .	138°	131°
Amylvalerat . .	188°	188°

Säuren:

	beob.	ber.
Ameisensäure . .	105°	109°
Essigsäure . . .	117°	118°
Propionsäure . .	142°	137°
Buttersäure . . .	156°	156°
Valeriansäure . .	176°	175°

Aus der Tabelle der angegebenen metameren Ester geht auch hervor, dass dieselben vielfach gleiche Siedepunkte haben, allerdings auch manchmal verschiedene. Indessen ergaben weitere Untersuchungen, dass sich die Kopp'schen Gesetze nicht immer genau bewährten.

C. W. Dittmar<sup>1)</sup> bestätigte durch eigens angestellte Versuche die vielfachen Verschiedenheiten der Siedepunkte metamerer Ester, früher hatte schon Wanklyn<sup>2)</sup> den grossen Unterschied der Siedepunkte von Aethylvalerat (133°) und Amylacetat (140°) constatirt, ferner dass die Differenzen bei homologen Reihen nicht constant, sondern mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt vielfach abnehmend sind.

Schorlemmer<sup>3)</sup> bestätigte gleichfalls durch Untersuchung der Siedepunkte normaler Paraffine und deren Derivate, Zincke und Franchimont<sup>4)</sup> durch genaue Bestimmung der Siedepunkte der Fettsäuren und ihrer Aethylester, dass die Differenzen der Siedepunkte homologer Reihen bei wachsender Siedetemperatur beständig abnehmen.

Linnemann<sup>5)</sup> bestimmte mittelst eines verbesserten Destillationsapparates die genauen Siedepunkte einer grossen Anzahl organischer Substanzen und kam gleichfalls zu dem Resultat, dass die Siedepunktdifferenz abnehmend ist, dass metamerer Ester keinen gleichen Siedepunkt haben, dass vielmehr der Siedepunkt um so höher liegt, je kleiner die Anzahl der Kohlenstoffatome im Säureradical und je grösser sie im Alkoholradical sind.

Es war durch diese ausgedehnten Untersuchungen der Beweis geliefert worden, dass die Kopp'schen Sätze, wenn auch im

<sup>1)</sup> C. W. Dittmar, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 313; vgl. auch Ostwald, Allg. Chem., 2. Aufl., 1891, I, S. 329. — <sup>2)</sup> Wanklyn, Ebend. 137, S. 38. — <sup>3)</sup> Schorlemmer, Ebend. 161, S. 281. — <sup>4)</sup> Zincke u. Franchimont, Ebend. 164, S. 341. — <sup>5)</sup> Ebend. 162, S. 39.

Allgemeinen richtig, so doch nicht genau seien, und dass die Idee Schröder's, die Atomgruppierung habe auch einen Einfluss auf die Höhe des Siedepunktes, die richtige sei; der Siedepunkt ist, wie man heute nach einer von Ostwald herrührenden Bezeichnungsweise sagt, eine ausgesprochen constitutive Eigenschaft.

In neuester Zeit haben die Untersuchungen über den Zusammenhang der Siedepunkte mit der Constitution der Substanzen viele Forscher beschäftigt. Wir erwähnen hier Naumann, Krafft, Hahn, Flawitzky, Henry, Gräbe, Landolt, Pawlewsky, Lossen, Gartenmeister, Dobriner, Pinnette u. A. Die Resultate dieser Forscher sind in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der bis jetzt erkannten Siedepunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen benutzt worden.

Ein Theil der angeführten Tabellen wurde der Zusammenstellung von W. Marckwald<sup>1)</sup> entnommen, andere wurden eigens zusammengestellt.

#### Regelmässigkeiten bei homologen Reihen.

Die unter diesem Abschnitt zu besprechenden Regelmässigkeiten bilden den überwiegend grössten Theil aller Untersuchungen.

Die Siedepunkte homologer Verbindungen nehmen mit steigendem Molekulargewicht zu, was von Naumann durch die Anschauung erklärt wird:

„Je grösser bei gleicher chemischer Structur das Molekulargewicht ist, eine um so höhere Temperatur, eine um so grösse Bewegungsenergie ist erforderlich zur Ueberwindung des Zusammenhalts der das Flüssigkeitsmolekül bildenden Gasmoleküle<sup>2)</sup>.“

Nach Kopp's Gesetz sollte einer Differenz von  $n \text{ CH}_2$  in der Zusammensetzung eine solche der Siedepunkte von  $n \cdot 19^\circ$  entsprechen. Wie schon erwähnt, ist diese Regelmässigkeit keineswegs immer vorhanden.

Einige homologe Reihen, z. B. die der normalen Fettalkohole, Säuren, Ketone, Säureester, Aldehyde etc., zeigen ein beständiges Steigen des Siedepunktes und zwar für jedes  $\text{CH}_2$  um  $19^\circ$  bis  $25^\circ$ :

1) W. Marckwald, Ueber d. Bez. zw. d. Siedepunkten u. d. Zusammensetzung chem. Verb., Berlin 1888. 2) Naumann, Thermochemie, S. 172.

## Im Allgemeinen regelmässige Differenz.

Alkohole C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O	Siede- punkt	Differenz	Säuren C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>2</sub>	Siede- punkt	Differenz
CH <sub>4</sub> O . . .	66,0°	{ 12,4°	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . .	99,0°	{ 19,1°
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O . . .	78,4°	19,0°	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . .	118,1°	22,6°
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O . . .	97,4°	19,5°	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> . . .	140,7°	21,6°
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O . . .	116,9°	21,1°	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> . . .	162,3°	22,7°
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O . . .	138,0°	20,0°	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> . . .	185,0°	20,0°
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O . . .	158,0°	18,0°	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> . . .	205,0°	19,0°
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O . . .	176,0°	16,0°	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> . . .	224,0°	18,0°
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O . . .	192,0°		C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> . . .	237,0°	
— . . .	—		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> . . .	254,0°	17,0°
— . . .	—	8 × 19°			
— . . .	—				
— . . .	—				
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O . . .	344,0°				

Ketone C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O	Siede- punkt	Differenz	Kohlen- säureester	Siede- punkt	Differenz
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,5°	{ 2 × 22,5°	CO <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90,6°	{ 2 × 18,4°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	101,0°	2 × 21,5°	CO <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	126,4°	2 × 20,8°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	144,0°	3 × 19°	CO <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	168,0°	2 × 19,5°
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	182,0°	2 × 19,5°	CO <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	207,0°	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	221,0°	2 × 21,5°			
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CO C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	264,0°				

Nitrile	Siede- punkt	Differenz	Essigsäureester	Siede- punkt	Differenz
CH <sub>3</sub> CN	81,6°	{ 16,5°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub>	57,5°	{ 19,5°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	98,1°	20,4°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77°	24°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	118,5°	21,9°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	101°	23°
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CN	140,4°	2 × 18,5°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	124°	24°
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CN	177,0°		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	148°	22°
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CN	214,0°	2 × 18,5°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	170°	{ 2 × 18,5°
			C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	207°	

Aethylester	Siedepunkt	Differenz	Propionsäureester	Siedepunkt	Differenz
H.CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54,5°		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .O <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	70,5°	
CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77°	22,5°	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .O <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98°	18,5°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98°	21°	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .O <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122°	24°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120°	22°	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .O <sub>2</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	146°	24°
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	167°	2 × 23,5°			
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	188°	21°			
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	208°	20°			
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> .CO <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	228°	20°			

Buttersäureester	Siedepunkt	Differenz	Aldehyde C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O	Siedepunkt	Differenz
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	102°		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O . .	20,8°	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120°	18°	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O . .	49°	28,2°
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142,7°	22,7°	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O . .	75°	26°
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	164°	22,1°	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O . .	102°	27°
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	244°	4 × 20°	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O . .	128°	26°
			C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O . .	154°	26°

Eine Ausnahme bilden hier in gewissem Sinne aromatische Aminbasen. Sie zeigen zwar auch eine beständige Differenz, doch ist dieselbe kleiner und beträgt ca. 10° bis 11°<sup>1)</sup>.

Basen	Siedepunkt	Differenz	Basen	Siedepunkt	Differenz
Anilin . . . . .	182°		Toluidin . . . . .	198°	
Methylanilin . .	193°	11°	Methyltoluidin . .	208°	10°
Aethylanilin . .	204°	11°	Aethyltoluidin . .	218,5°	10,5°
Propylanilin . .	215°	11°			

1) W. Marckwald, I. c. S. 26.

B a s e n	Siedepunkt	Differenz
Piperidin . . . . .	106°	
Methylpiperidin . . . . .	117°	} 11°
Aethylpiperidin . . . . .	128°	} 11°

Das Pyridin und seine Homologen zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz von 20° bis 21°:

	Siedepunkt	Differenz
Pyridin . . . . .	115°	
Picolin . . . . .	133°	} 18°
Lutidin . . . . .	155°	} 22°
Collidin . . . . .	178°	} 23°
Parvolin . . . . .	198°	} 20°

Desgleichen haben die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols eine fast constante Siedepunktsdifferenz von 20° bis 22°.

Einfach substituirtes Benzol	Siedepunkt	Differenz	Zweifach substituirtes Benzol	Siedepunkt	Differenz
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>3</sub>	112°		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	140°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	133°	} 21°	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>CH <sub>3</sub> </sup> <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></sub>	159°	} 19°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	153°	} 20°			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	193°	} 2 × 20°	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>CH <sub>3</sub> </sup> <sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></sub>	178°	} 19°
			C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>CH <sub>3</sub> </sup> <sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></sub>	213°	} 2 × 17,5°

Dreifach substituirtes Benzol	Siedepunkt	Differenz
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	165—166°	
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> </sup> <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></sub>	183—184°	} 18°
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> </sup> <sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></sub>	232—233°	} 3 × 17°

Einige andere Reihen homologer Verbindungen zeigen die Eigenthümlichkeit, dass die Siedepunktsdifferenzen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte beständig abnehmen.

Die Differenzen der Siedepunkte der Alkylhalogene nehmen durchschnittlich für je  $\text{CH}_2$  um zwei Grad ab. Ein ähnliches Verhalten zeigen die normalen Paraffine.

Im Allgemeinen constant abnehmende Differenzen.

Alkylchloride	Siedepunkt	Differenz	Alkylbromide	Siedepunkt	Differenz	Alkyljodide	Siedepunkt	Differenz
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-22°		$\text{CH}_3\text{Br}$	4,5°		$\text{CH}_3\text{J}$	40°	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,5°	35,5°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	39°	34,5°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	72°	32°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	46,6°	34,1°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	71°	32°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	102°	30°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	77,6°	31°	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	100,4°	29,4°	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	129,6°	27,6°
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	105,6°	28°	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	128,7°	28,3°	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	155,5°	26,9°
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	133°	27,4°	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$	155,5°	26,8°	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$	179,5°	24°
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	158°	25°	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$	179°	23,5°	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$	201°	21,5°
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	181°	23°	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	201°	22°	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$	221°	20°

Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Siedepunkt	Differenz	Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Siedepunkt	Differenz
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1°		$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	194,5°	
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	38°	37°	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	214°	19,5°
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	71°	33°	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	234°	20°
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	99°	28°	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	252,5°	18,5°
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	125°	26°	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	270,5°	18°
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	149,5°	24,5°	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	287,5°	17°
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	173°	23,5°	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	303°	15,5°
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	194°	21,5°	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	317°	14°
			$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	330°	13°

Interessante Resultate sind in neuester Zeit von einigen Forschern mitgetheilt worden, welche sie erhalten haben, wenn sie nicht die Differenzen zwischen zwei Gliedern einer homologen Reihe, sondern die Differenzen zwischen Anfangs- und Endglied einer Reihe betrachteten.

Siedepunkte von Säureestern.

	Methyl	Differenz	Aethyl	Differenz	Propyl	Differenz	Butyl	Differenz	Amyl	Differenz	Hexyl	Differenz	Heptyl	Differenz	Octyl	Differenz	$\Sigma A$
Amiensäure	32,5	22,5	55,0	26,0	81,0	25,9	106,9	23,5	130,4	23,2	153,6	23,1	176,7	21,4	198,1	156,6	-
Differenz	24,8	-	22,5	-	20,8	-	17,6	-	17,2	-	15,6	-	14,6	-	11,9	-	112,2
Essigsäure	57,3	20,2	77,5	24,3	101,8	22,7	124,5	22,1	147,6	21,6	169,2	22,1	191,3	18,7	210,0	152,7	-
Differenz	22,2	-	21,3	-	20,8	-	20,9	-	-	-	-	-	16,9	-	16,4	-	118,8
Propionsäure	79,5	19,3	98,8	23,8	122,6	22,8	145,4	-	-	-	-	-	208,0	18,4	226,4	146,9	-
Differenz	22,8	-	22,1	-	20,6	-	20,3	-	-	-	-	-	-	17,2	-	15,8	-
Buttersäure	102,3	18,6	120,9	22,3	143,2	22,5	165,7	19,1	184,8	20,3	205,1	20,1	225,2	17,0	242,2	139,9	-
Differenz	25,0	-	23,8	-	24,2	-	20,1	-	18,9	-	18,7	-	-	18,4	-	18,0	-
Valeriansäure	127,3	17,4	144,7	22,8	167,5	18,3	185,8	17,9	203,7	20,1	223,8	19,8	243,6	16,6	269,2	132,9	-
Differenz	22,3	-	21,9	-	18,0	-	18,5	-	-	-	-	-	-	15,8	-	15,0	-
Capronsäure	149,6	17,0	166,6	18,9	185,5	18,8	204,3	-	-	-	-	-	-	259,4	15,8	275,2	125,6
Differenz	22,5	-	20,5	-	20,9	-	20,8	-	-	-	-	-	-	15,2	-	15,2	-
<sup>22</sup> Heptylsäure	172,1	15,0	187,1	19,3	206,4	18,7	222,1	-	-	-	-	-	-	274,6	15,8	290,4	117,3
Differenz	20,8	-	18,7	-	18,3	-	15,4	-	-	-	-	-	-	15,2	-	15,5	-
Octysäure	192,9	12,9	265,8	18,9	224,7	15,8	240,5	-	-	-	-	-	-	289,8	16,1	305,9	113,0
$\Sigma' D$	180,4	-	150,8	-	143,7	-	133,6	-	-	-	-	-	-	118,1	-	107,9	-
$\Sigma' A$	142,9	-	176,3	-	165,5	-	-	-	-	-	-	-	-	139,8	-	-	-

So sind die Ester der Fettsäuren von Gartenmeister<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Gartenmeister teilt vorstehende Tabelle mit.

In dieser Tabelle sind die Siedepunkte der Säureester und die Differenzen der einzelnen angegeben. Unter Rubrik  $\Sigma D$  ist die Differenz für den Siedepunkt des Methyl- und des Octylesters derselben Säure, unter  $\Sigma' D$  die Differenz zwischen den Siedepunkten der Ameisensäure- und Octylsäureester desselben Alkoholradicals gefundenen Werthen angegeben.  $\Sigma A$  bezeichnet die Summe aller Differenzen eines Säureradicals und derjenigen seines nächsten Homologen,  $\Sigma' A$  bedeutet die Summe aller Differenzen zwischen Estern desselben Alkoholradicals und der nächsten Homologen.

Gartenmeister zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. „Die in die Rubrik  $\Sigma D$  eingetragenen Zahlen zeigen, dass die Differenz zwischen dem Methyl- und Octylester derselben Säure um so kleiner ist, je höher der Kohlenstoffgehalt der Säure ist.“

2. „Eine Consequenz des Satzes 1 ist, dass die Differenzen zwischen den Siedepunkten des Ameisensäure- und des Octylsäureesters des nämlichen Alkohols um so kleiner ist, je grösser der Kohlenstoffgehalt des letzteren ist.“

Eine dieser entsprechende Untersuchung hat Dobriner<sup>2)</sup> mit den Aethern normaler Fettalkohole und Pinette<sup>3)</sup> mit Phenolen und Phenoläthern angestellt.

Die von dem Letzteren aufgestellte Tabelle setzen wir hierher.

---

<sup>1)</sup> Gartenmeister, Ann. Chem. 233, S. 249. — <sup>2)</sup> Dobriner, Ebend. 243, S. 1. — <sup>3)</sup> Pinette, Ebend. 243, S. 42.

Siedepunkte von Phenolen und Phenoläthern.

	$\text{OH}$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_3\text{H}_7$	$-\text{OC}_4\text{H}_9$	Differenz	$-\text{OC}_5\text{H}_{11}$	Differenz	$-\text{OC}_6\text{H}_{17}$				
$\text{C}_6\text{H}_6$	182,9	28,6	154,3	16,0	170,3	20,2	190,5	19,8	210,3	56,5 = 3 × 18,8	266,8	16,0	282,8
$\text{o-C}_7\text{H}_7$	190,8	19,5	171,3	13,5	184,8	19,3	204,1	18,9	223,0	54,5 = 3 × 18,2	277,5	15,4	292,9
$\text{m-C}_7\text{H}_7$	202,2	25,0	177,2	14,8	192,0	18,6	210,6	18,6	229,2	54 = 3 × 18	283,2	15,7	298,9
$\text{p-C}_7\text{H}_7$	201,8	26,8	175,0	14,9	189,9	20,5	210,4	19,1	229,5	53,8 = 3 × 17,9	283,3	14,7	298,0
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}$	231,8	15,6	216,2	10,7	226,9	16,1	243,0	15,3	258,3	48,4 = 3 × 16,1	306,7	13,1	319,8
$\Sigma D$	48,9	—	61,9	—	56,6	—	52,5	—	48,0	—	39,9	—	37,0
$\Sigma A$	—	115,5	—	69,9	—	94,7	—	91,7	—	267,2 = 3 × 89,1	—	74,9	—

Bei seinen Untersuchungen fand Dobriner, dass die Differenz zwischen den Methyl- und den Äthylverbindungen regelmässig kleiner ist, als diejenige zwischen den entsprechenden Äthyl- und Propylverbindungen. Diese Regelmässigkeit zeigt sich nur, wenn die Alkoholradicale direkt an ein Sauerstoffatom gebunden sind, dagegen findet das Umgekehrte statt, wenn die Alkoholradicale direkt an Kohlenstoff gebunden sind.

Zum Beweise des Satzes stellt Dobriner folgende Tabellen auf:

## A. Sauerstoffbindung.

Siedepunkte der Ester von	mit Methyl	Differenz	mit Aethyl	Differenz	mit Propyl
Alkoholen . . . . .	66,2	12,1	78,3	19	97,3
Ameisensäure . . . . .	32,5	22,5	55,0	26,0	81,0
Essigsäure . . . . .	57,3	20,2	77,5	24,3	101,8
Propionsäure . . . . .	79,5	19,3	98,8	23,8	122,6
Buttersäure . . . . .	102,3	18,6	120,9	22,3	143,2
Valeriansäure . . . . .	127,3	17,4	144,7	22,8	167,5
Capronsäure . . . . .	149,6	17,0	166,6	18,9	185,5
Heptylsäure . . . . .	172,1	15,0	187,1	19,3	206,4
Octylsäure . . . . .	192,9	12,9	205,8	18,9	224,7
Isobuttersäure . . . . .	92,4	17,5	109,9	24,9	134,8
Acrylsäure . . . . .	80,3	18,2	98,5	24,4	122,9
$\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure	205,8	8,8	214,6	18,4	233,0
Phenylacrylsäure . . .	259,6	11,4	271,0	14,1	285,1
Phenylpropionsäure . .	236,6	11,5	248,1	14,0	262,1
Aetheroxalsäure . . . .	175,5	10,5	186,0	12,5	199,5
Aetherbernsteinsäure .	208,5	6,9	215,4	13,1	228,5
Kiesel säure . . . . .	121	44	165	61	226

B. Kohlenstoffbindung.  
Derivate des Acetys, Propionys, Butyryls.

	CH <sub>3</sub> .CO	Differenz	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CO	Differenz	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .CO
Säuren . . . . .	118,1	22,8	140,9	21,4	162,3
Aldehyde . . . . .	21,5	26,5	48	27,0	75,0
Chloride . . . . .	50,9	28,5	79,4	21,3	100,7
Anhydride . . . . .	137,9	30,6	168,5	23,5	192,0
Methylester . . . . .	57,3	22,2	79,5	22,8	102,3
Aethylester . . . . .	77,5	21,3	98,8	22,1	120,9
Propylester . . . . .	101,8	20,8	122,6	20,6	143,2
Butylester . . . . .	124,5	20,9	145,4	20,3	165,7
Heptylester . . . . .	191,3	16,7	208,0	17,2	225,2
Octylester . . . . .	210,0	16,4	226,4	15,8	242,2
Isobutylester . . . .	112,8	24,2	137,0	20,3	157,2

Lossen<sup>1)</sup> prüft die Behauptungen Dobriner's an der Hand umfangreicher Tabellen und kommt zu dem Resultate: „Das Ergebniss der vorstehenden Erörterungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass bei Kohlenstoffbindung die erste Differenz in der Mehrzahl der Fälle grösser als die zweite, in vielen Fällen nahezu gleich der zweiten ist; unter letzteren sind auch solche, in welchen sie etwas kleiner als die zweite ist. Der Satz, dass bei Sauerstoffbindung die erste Differenz kleiner ist als die zweite, trifft jedenfalls beinahe ausnahmslos, vielleicht allgemein zu.“

#### Siedepunktsregelmässigkeiten bei isomeren Verbindungen.

Die bisherige Besprechung galt den Regelmässigkeiten, welche bei Betrachtung der Siedepunkte homologer Reihen festgestellt worden waren. Im Allgemeinen bestätigen sie die von Kopp zuerst aufgestellten Sätze. Anders ist es bei den Siedepunktsregelmässigkeiten der isomeren Verbindungen.

Kopp dachte sich, wie oben erwähnt, die organischen Verbindungen binär zusammengesetzt und folgerte daraus, dass metamere Verbindungen gleiche Siedepunkte besitzen müssten.

Als Beleg dafür führt er die Tabelle der Siedepunkte der Fettsäureester an.

Doch haben neuere Bestimmungen der Siedepunkte dieser Ester gelehrt, dass eine Uebereinstimmung der Siedepunkte metamerer Ester keineswegs der Fall ist. Gartenmeister hat dieselben in seiner erwähnten Abhandlung gleichfalls darauf untersucht. Er stellt folgende Tabelle auf:

Ameisensaures	Differenz	Methyl
Aethyl . . . . .	55°	— 2,3°
Propyl . . . . .	81°	+ 2,5°
Butyl . . . . .	106,9°	4,8°
Amyl . . . . .	130,4°	3,1°
Hexyl . . . . .	153,6°	4,0°
Heptyl . . . . .	176,7°	5,5°
Octyl . . . . .	198,1°	5,2°

Hieraus folgert Gartenmeister, dass die Siedepunkte metamerer Ester verschieden sind; sie zeigen im Wesentlichen folgende Regelmässigkeiten:

1) Lossen, Ann. Chem. 243, S. 64.

a) „Der Siedepunkt des Ameisensäureesters liegt mit einer einzigen Ausnahme höher als derjenige des metameren Methylesters. Im Allgemeinen nimmt die Differenz zwischen den Siedepunkten metamerer Ameisensäure- und Methylester zu.

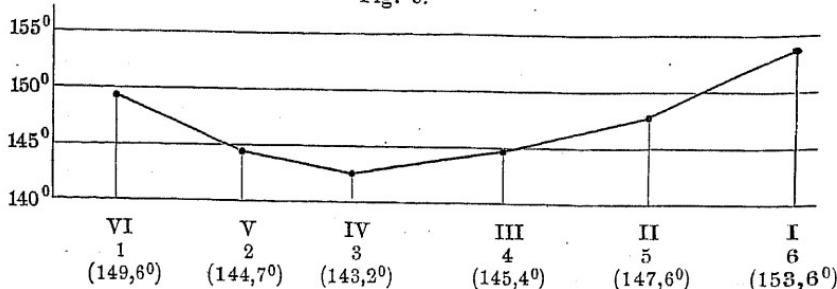
b) Die Siedepunkte der Essigsäureester liegen alle höher als die der metameren Aethylester.

c) Trägt man die Siedepunkte metamerer Ester als Koordinaten in ein Coordinatensystem ein, dessen Abscissen die Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkoholradicals repräsentieren, so liegen die Siedepunkte in einer anfangs fallenden, dann steigenden Curve. Der Anfangspunkt liegt niedriger als der Endpunkt. Die Curve fällt am Anfang weniger stark, als sie am Ende steigt.

Wir setzen hierher die Curve der isomeren Ester  $C_7H_{14}O_2$ .

Die römischen Zahlen bedeuten den Kohlenstoffgehalt der Säureradikale, die arabischen Ziffern den Kohlenstoffgehalt der Alkoholradicale.

Fig. 5.



Andere metamere Verbindungen, z. B. die metameren Amine, zeigen dieselbe Erscheinung der Siedepunktsverschiedenheit.

$C_2H_7N$	S.-P.	Diff.	$C_3H_9N$	S.-P.	$C_4H_{11}N$	S.-P.
Metamer $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot (CH_3)_2 \end{array} \right.$	$+ 19^0$ $+ 7^0$	$\} 12^0$	$NH_2(C_3H_7)$ $N(CH_3)_3$	$49^0$ $+ 3^0$	$NH_2(C_4H_9)$ $NH(C_2H_5)_2$	$75^0$ $56^0$

Vom Jahre 1862 an fing man an, die Unterscheidung der Isomeren der Alkohole zu beachten. Hiermit begann dann die Feststellung der Thatsache, dass die Siedepunkte der secundären

und tertiären Alkohole regelmässig niedriger liegen, als die der normalen Alkohole.

Während Hinrichs<sup>1)</sup> den Satz aufstellte: „je symmetrischer das Atom gebaut ist, desto niedriger ist der Siedepunkt“, erklärt A. Naumann den niedrigeren Siedepunkt der secundären und tertiären Alkohole folgendermaassen:

„Je mehr bei metameren, gasförmigen Körpern die Atomgruppierung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls an einander haften und um so niedriger wird der Siedepunkt liegen.“

Als Beweis für diesen Satz stellt Naumann<sup>2)</sup> folgende Tabellen zusammen:

Pentane: C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	S.-P.	Hexane: C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	S.-P.
CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub>	38°	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>	70°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	30°	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	62°
CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> —C—CH <sub>3</sub>	9,5°	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.CH.(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58°
CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> —C—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43°—48°

Alkohole: C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	S.-P.	Säuren: C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	S.-P.
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub>   OH	116°	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CO   OH	185°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.CH <sub>2</sub>   OH	109°	CH <sub>3</sub>  >CH.CH <sub>2</sub> .CO CH <sub>3</sub>   OH	175°
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH.CH <sub>3</sub>   OH	99°	CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> —C—CO CH <sub>3</sub>   OH	161°
CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> —C—CH <sub>3</sub>   OH	82,5°		

<sup>1)</sup> Hinrichs, JB. 1868, S. 10; vergl. auch B. Tollen, Ber. 2, S. 83. — <sup>2)</sup> Naumann, Thermochemie, S. 169 bis 172.

Aldehyde	S.-P.	Ketone	S.-P.
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COH}$ $\text{CH}_3$ $>\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ $\text{CH}_3$	102° 92°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3$ $>\text{CH} \cdot \overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	99°—105° 93,5°

Wie aus den vorgelegten Tabellen erheilt, scheint der Satz Naumann's, dass diejenigen Isomeren, welche eine verzweigtere Kohlenstoffkette zeigen, in Folge ihres mehr rundlichen Moleküls einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, richtig zu sein.

Ostwald<sup>1)</sup> macht zu dieser Behauptung Naumann's die Bemerkung: „So lange indessen den einzigen Aufschluss, den wir über die Stangen- oder Kugelform der Moleküle haben, die nach der Structurtheorie geschriebenen Formelschemata liefern, muss eine derartige Erklärung noch als verfrüht angesehen werden.“

Wie bei der sogenannten Kernisomerie sind auch beistellungsisomeren Verbindungen vielfach Regelmässigkeiten erkannt worden.

Naumann hat l. c. eine Uebersicht der Siedepunkte einiger Alkohole angegeben, um zu zeigen, welchen Einfluss die Stellung der Hydroxylgruppe auf die Höhe des Siedepunktes einer Substanz hat.

#### Normale Alkohole.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	S.-P.	Dif.	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	S.-P.	Dif.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	116°		$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CH}_2$	137°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	99°	17°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	120-123°	17°

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, S. 337.

$C_6H_{14}O$	S.-P.	Diff.	Isoalkohole $C_5H_{12}O$	S.-P.	Diff.
$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2$   OH   $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_3$   OH	150-156° 140-142°	16°	$CH_3 > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $CH_3 > CH \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 > C \cdot CH_2 \cdot CH_3$	128° 104° 98°	24° 6°
			$CH_3$   OH   $CH_3$		

Aus obiger Zusammenstellung der Siedepunkte der verschiedenen stellungsisomeren Alkohole folgt, dass bei Wandern der Hydroxylgruppe in die Mitte des Moleküls ein beständiges Sinken des Siedepunktes zu constatiren ist.

Eine gleiche Veränderung des Siedepunktes ist zu verzeichnen, wenn ein Ketonsauerstoffatom mehr in die Mitte des Moleküls rückt.

Ester	S.-P.	Diff.	Ester	S.-P.	Diff.
$CH_3 \overset{  }{C} - OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$   O   $CH_3 \cdot CH_2 \overset{  }{C} - OCH_2 \cdot CH_3$   O	101,98° 98,80°	3,18°	$CH_3 \cdot \overset{  }{C} - O(CH_2)_3 CH_3$   O   $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{  }{C} - O(CH_2)_2 CH_3$   O   $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot \overset{  }{C} - OCH_2 CH_3$   O	124,3° 122,4° 121,07°	1,9 1,33

Wie bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen wird auch bei stellungsisomeren Halogenverbindungen der Siedepunkt einer Substanz erniedrigt, wenn das Halogenatom der Mitte des Moleküls sich nähert.

Marckwald gibt dafür folgende Beispiele an:

Propylechloride	S.-P.	Brompropylene	S.-P.	Propyljodide	S.-P.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	46,5°	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	70-71°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$	102°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$	37°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CHBr}$	59-60°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$	90°
		$\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} = \text{CH}_2$	48°		

Dichloräthane	S.-P.	Chlorbrom-äthylen	S.-P.	Dichlorpropane	S.-P.
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	85°	$\text{CHCl} = \text{CHBr}$	80-83°	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	119°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$	58°	$\text{CH}_2 = \text{CClBr}$	62°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	84-87°
				$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$	69-70°

Tribrompropane	S.-P.
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	220°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$	200°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \text{CH}_2\text{Br}$	190°

Wie Marckwald l. c. bemerkt, tritt hier noch ein zweites Moment hinzu: „Enthalten derartige Verbindungen mehrere Halogenatome, so liegt der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Halogenatome an einander gelagert erscheinen.“

Eine eigenartige Stellungsisomerie zeigen die Derivate des Benzols. In den Siedepunkten derselben sind einige Regelmässigkeiten constatirt worden. Die Orthoverbindungen sieden im Allgemeinen höher als die Metaverbindungen, diese wieder höher oder gleich den Paraderivaten, z. B.:

Xylole	S.-P.	Dichlorbenzole	S.-P.	Dibrombenzole	S.-P.
$\text{o-C}_8\text{H}_{10}$	142°	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	179°	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	224°
$\text{m-C}_8\text{H}_{10}$	137°	$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	173°	$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	219°
$\text{p-C}_8\text{H}_{10}$	137°	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	172°	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	219°

Regelmässigkeit der Siedepunkte bei Substitutionsproducten.

Bei Eintritt von Halogenatomen an Stelle von Wasserstoffatomen steigt der Siedepunkt. Eine erhebliche Steigerung des Siedepunktes tritt bei dem Eintritt des ersten Halogenatoms ein, beim Eintritt von weiteren Halogenatomen wird die Steigerung geringer.

Henry gibt hierfür folgende Beispiele an:

	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \dots$	perm. Gas		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \dots$	111°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \dots$	10°		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \dots$	178°	65°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2 \dots$	60°	50°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2 \dots$	208°	32°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3 \dots$	75°	15°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3 \dots$	217°	9°
	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \dots$	118°		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$	74°	
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH} \dots$	185°	57°	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$	143°	69°
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH} \dots$	194°	9°	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$	156°	13°
$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH} \dots$	200°	6°	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$	174°	18°
	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{COCl} \dots$	55°		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \dots$	56°	
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl} \dots$	105°	50°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \dots$	118°	62°
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COCl} \dots$	—		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2 \dots$	118°	0°
$\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl} \dots$	118°				
	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \dots$	21°				
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COH} \dots$	85°				
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COH} \dots$	88°				
$\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} \dots$	96°				

Städel giebt<sup>1)</sup> eine Tabelle der gechlorten Aethane an und vergleicht dieselbe in folgender Weise.

a) beim Uebergang von  $\text{CH}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}$ :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (12°)	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (84°)	Diff. 72°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ (58°)	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ (114°)	56°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ (74°)	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ (128°)	54°

b) beim Uebergang von  $\text{CH}_2\text{Cl}$  in  $\text{CHCl}_2$ :

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$ (12°)	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ (58°)	Diff. 46°
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (84°)	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (114°)	30°
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ (140°)	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (147°)	33°
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ (128°)	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ (158°)	30°

c) bei Umwandlung von  $\text{CHCl}_2$  in  $\text{CCl}_3$ :

$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ (58°)	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ (74°)	Diff. 16°
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (114°)	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (128°)	14°
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (147°)	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ (158°)	11°
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ (182°)	24°

Man sieht, dass die Differenzen bei weiterem Eintritt von Halogen in eine halogenisierte Methylgruppe kleiner werden. Ueber die Siedepunktsregelmässigkeiten der gechlorten Aethane hat Hahn<sup>2)</sup> eine eingehendere Untersuchung angestellt.

Wird ein Wasserstoffatom des Methylrestes eines gechlorten oder gebromten Aethans durch ein Bromatom ersetzt, so steigt der Siedepunkt, je nach der Stellung des Bromatoms, um ca. 75° oder um circa 39°.

Denzel<sup>3)</sup> giebt hierfür folgende Zusammenstellung:

<sup>1)</sup> Städel, Ber. 11, 1878, S. 746. — <sup>2)</sup> Hahn, Inauguraldissert., Tübingen 1879. — <sup>3)</sup> Denzel, Ann. Chem. 195, S. 215.

	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . . . .	12°		$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ . . . .	58°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrCl}$ . . . .	85°	73°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CBrCl}_2$ . . . .	98°	40°
$\text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ . . . .	146°	39°	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBrCl}_2$ . . . .	178°	80°
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ . . . .	201°	77°	$\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBrCl}_2$ . . . .	217°	39°
$\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ . . . .	240°	39°			

	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . . . .	38°	72°	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ . . . .	-18°	80°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ . . . .	110°		$\text{CH}_2 = \text{CBrCl}$ . . . .	62°	80°
			$\text{CHBr} = \text{CBrCl}$ . . . .	142°	

	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ . . . .	37°	79°	$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ . . . .	18°	73°
$\text{CHBr} = \text{CCl}_2$ . . . .	116°	79°	$\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$ . . . .	91°	72°
$\text{CBr}_2 = \text{CCl}_2$ . . . .	195°		$\text{CHBr} = \text{CBr}_2$ . . . .	163°	

Wie die vorhergehenden Beispiele zeigen, bewirkt der Eintritt eines Halogenatoms an Stelle eines Wasserstoffatoms eine bedeutende Verminderung der Flüchtigkeit einer Substanz. Wie Bauer<sup>1)</sup> dagegen hervorgehoben hat, kann auch das Entgegengesetzte der Fall sein. Ein solches abnormes Verhalten zeigen besonders die Cyanverbindungen, deren Flüchtigkeit durch den Eintritt negativer Radicale erhöht wird.

Die von Bischofpink untersuchten gechlorten Acetonitrile:

	Siedepunkt	Diff.
$\text{CH}_2\text{ClCN}$ . . . . .	126 — 127°	14°
$\text{CHCl}_2\text{CN}$ . . . . .	112°	31°
$\text{CCl}_3\text{CN}$ . . . . .	81°	

sowie auch die Chlorpropionitrile:

$\text{CH}_3\text{CHClCN}$ . . . . .	121°	16°
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN}$ . . . . .	105°	

zeigen diese Eigenthümlichkeit.

<sup>1)</sup> Bauer, Ann. Chem. 229, S. 198.

Vergleicht man den Einfluss, welchen die Ersetzung eines Halogenatoms durch ein anderes auf die Veränderung des Siedepunktes bewirkt, so finden wir, dass die Chlorverbindungen niedriger als die Bromverbindungen, diese niedriger als die Jodverbindungen sieden.

Methyl	S.-P.	Diff.	Aethyl	S.-P.	Diff.	Propyl	S.-P.	Diff.
CH <sub>3</sub> Cl	— 22°		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	12°		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	46°	
CH <sub>3</sub> Br	+ 4,5°	{ 26°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	39°	{ 27°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	71°	{ 25°
CH <sub>3</sub> J	+ 40°	{ 36°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	72°	{ 33°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	102°	{ 31°
Butyl	S.-P.	Diff.	Amyl	S.-P.	Diff.	Hexyl	S.-P.	Diff.
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	77°		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	105°		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	133°	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	100°	{ 23°	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	128°	{ 23°	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	155°	{ 22°
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J	130°	{ 30°	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	156°	{ 28°	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> J	180°	{ 25°
Heptyl	S.-P.	Diff.		Octyl			S.-P.	Diff.
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl	159°			C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl			180°	
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br	179°	{ 20°		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br			201°	{ 21°
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> J	201°	{ 22°		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> J			221°	{ 20°

Wie vorstehende Tabellen zeigen, steigt der Siedepunkt dieser Reihen beim Ersatz eines Chloratoms durch ein Bromatom beständig um 22° bis 25°; wird das Bromatom durch ein Jodatom ersetzt, so steigt der Siedepunkt um ca. 30°.

Durch Untersuchungen der einander entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen des Aethans und Aethylens ist Denzel<sup>1)</sup> zu dem Resultat gekommen, dass, wenn ein Chloratom durch ein Bromatom ersetzt wird, der Siedepunkt um ca. 25° steigt. Wir entnehmen seiner Tabelle folgende weitere Beispiele:

<sup>1)</sup> Denzel, Ann. Chem. 195, S. 215.

	Siedepunkte	Differenz
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ . . . . .	58°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrCl}$ . . . . .	85°	}
$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ . . . . .	75°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CBrCl}_2$ . . . . .	99°	}
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrCl}$ . . . . .	85°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ . . . . .	110°	}
$\text{CH}_3 \cdot \text{CBrCl}_2$ . . . . .	99°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ . . . . .	124°	}
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ . . . . .	37°	
$\text{CH}_2 = \text{CBrCl}$ . . . . .	62°	}
$\text{CHBr} = \text{CCl}_2$ . . . . .	116°	
$\text{CHBr} = \text{CBrCl}$ . . . . .	142°	}

Durch Untersuchung einer grossen Anzahl entsprechender Verbindungen kommt Marckwald<sup>1)</sup> zu dem Resultat, dass „bei fast allen übrigen, Halogene enthaltenden Verbindungen der Ersetzung eines Chloratoms durch ein Bromatom eine etwas geringere Steigerung des Siedepunktes von etwa 22,5° entspreche“.

Lange bekannt ist der Einfluss, den die Ersatzung eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe auf die Flüchtigkeit der Verbindung ausübt.

Marckwald<sup>2)</sup> gibt eine Zusammenstellung mehrerer Tabellen, aus denen man schliessen kann, dass die Siedepunkterhöhung durch Eintritt einer Hydroxylgruppe an Stelle eines Atoms Wasserstoff ca. 100° beträgt:

#### 1. Uebergang eines Kohlenwasserstoffs in einen Alkohol.

	S.-P.	Diff.		S.-P.	Diff.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_3$ . . .	1°		$\text{C}_6\text{H}_6$ . . . . .	82°	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	116,9°	} 115,9°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . . .	183°	}
$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}$ . . . . .	— 17°		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ . . .	111°	
$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COH}$ . . . . .	83°—84°	} 100°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	206°	}

1) Marckwald, Ueber d. Bez. etc., S. 37. — 2) Ebend., S. 30 ff.

Nernst, Siedepunkt.

2. Uebergang eines einwerthigen Alkohols in  
einen mehrwerthigen.

	Siedepunkt	Differenz
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	78°	
CH <sub>2</sub> OH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	197,5°	}
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	97,5°	
CH <sub>3</sub> CHOH.CH <sub>2</sub> OH } Mittel . . . . .	198,5°	101°
CH <sub>2</sub> OH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH }		
CH <sub>2</sub> OH.CHOH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	290°	91,5°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	183°	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> . . . . .	276°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	200°	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	ca. 300°	100°

3. Uebergang eines Aldehyds in eine Säure.

	Siedepunkt	Differenz
CH <sub>3</sub> .COH . . . . .	21°	
CH <sub>3</sub> .COOH . . . . .	118°	}
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> COH . . . . .	49°	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> .COOH . . . . .	141°	92°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .COH . . . . .	179°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .COOH . . . . .	250°	71°

Henry hat in einer längeren Reihe von Untersuchungen die Siedepunktsänderung festgestellt, welche beim Uebergang der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Ketone, d. h. bei Ersetzung von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff erfolgt.

Es findet beim Uebergang der Kohlenwasserstoffe in die Ketone eine Steigerung des Siedepunktes statt. Eine zweite Substitution von H<sub>2</sub> durch O erhöht den Siedepunkt bedeutend schwächer. Henry giebt hierfür<sup>1)</sup> folgende Beispiele:

<sup>1)</sup> Henry, Compt. rend. 106, p. 1089 bis 1092.

4 Atome C	Siedepunkt	Differenz
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ . . . . .	+ 1°	77°
$\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_3$ . . . . .	+ 78°	
$\text{CH}_3\text{---CO---CO---CH}_3$ . . . . .	+ 88°	
5 Atome C	Siedepunkt	Differenz
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ . . . . .	39°	62°
$\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ . . . . .	101°	
$\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$ . . . . .	137°	
6 Atome C	Siedepunkt	Differenz
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ . .	68°	59°
$\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ . .	127°	
$\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_3$ . .	187°	

Aus diesen Tabellen folgert Henry, dass eine doppelte Ersetzung von H<sub>2</sub> durch O, welche in derselben Gegend in einem Kohlenwasserstoff stattfindet (*réalisée dans la même région d'un hydrocarbure*), die Flüchtigkeit verhältnismässig viel schwächer vermindert, als eine einfache, und dass die zweite Ersetzung ebenfalls eine weniger beträchtliche Siedepunkterhöhung bewirkt, als die erste.

Dieser Einfluss auf die Flüchtigkeit einer Verbindung ist dann besonders stark, wenn die zwei Sauerstoffatome sich an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, er wird schwächer, je mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen den beiden Ketongruppen CO stehen<sup>1)</sup>.

Beim Uebergang eines Alkohols in die entsprechende Säure, eines gemischten Aethers in einen Säureester, und weiter in ein Säureanhydrid findet nach Henry eine regelmässige Steigerung um ca. 45° statt. Bei der Verwandlung eines Halogenderivats eines Kohlenwasserstoffes in ein Säurehalogenid bewirkt die

1) Henry, Compt. rend. 106, p. 1165 bis 1167.

Ersetzung von H<sub>2</sub> durch O eine Erhöhung des Siedepunktes um ca. 30°. Bei Marckwald finden sich l. c. dafür folgende Tabelle:

Formel	Siedepunkt	Diff.	Formel	Siedepunkt	Diff.
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	78,5°		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> J . . .	172°	
CH <sub>3</sub> .COOH . . . . .	118°	39,5°	CH <sub>3</sub> .COJ . . .	108°	36°
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . .	97,5°	43°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Br . . .	71°	26°
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH . . .	140,5°	43°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CO Br . . .	97°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	206°	44°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Cl . . .	176°	24°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .COOH . . . . .	250°	44°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO Cl . . .	200°	
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . .	35°	42°	CH <sub>3</sub> .CHCl <sub>2</sub> . . .	58°	32°
CH <sub>3</sub> .COOCH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . .	77°	60°	COH.CHCl <sub>2</sub> . . .	90°	
CH <sub>3</sub> .COOOC.CH <sub>3</sub> . . . . .	187°		CH <sub>3</sub> .CCl <sub>3</sub> . . .	74°	23°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> O.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . .	86°	36°	COH.CCl <sub>3</sub> . . .	97°	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .COOCH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . .	122°	36°	CH <sub>3</sub> .CHBr <sub>2</sub> . . .	110°	32°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .COOOC.CH <sub>3</sub> . . . . .	168°	46°	COH.CHBr <sub>2</sub> . . .	142°	

Eine Ausnahme bilden hier die Nitrile. Hier findet nach Henry bei Ersetzung von 2 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ein geringes Sinken des Siedepunktes statt:

	Siedepunkt	Differenz
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CN . . . . .	98°	
CH <sub>3</sub> .CO.CN . . . . .	93°	5°
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CN . . . . .	118,5°	10°
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> CO.CN . . . . .	108—110°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .CN . . . . .	229°	21°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.CN . . . . .	208°	

Der Einfluss, den der Eintritt anderer negativer Elemente an Stelle von Wasserstoff auf die Siedepunktsänderungen ausübt, ist gleichfalls von Henry untersucht worden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Henry, Compt. rend. 103, p. 603.

Seine Untersuchungen erstrecken sich auf die Verbindungen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ .

Henry kommt zu dem Schlusse, dass zwei Umstände bei der Verminderung der Flüchtigkeit der Verbindungen eine Rolle spielen, einerseits das Atomgewicht, andererseits die Natur des eintretenden Elementes. Der zweite Umstand hat den grössten Einfluss. Henry formulirt seine Resultate folgendermaassen:

Bei gleichen Atomgewichten ist die Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Eintritt eines negativen Elementes statt eines Wasserstoffatoms im Methan bewirkt wird, um so grösser, je negativer das Element ist und je mehr es sich demnach vom Wasserstoff entfernt.

#### Regelmässigkeiten beim Vergleich gesättigter Verbindungen mit ungesättigten.

Beim Vergleich der gesättigten Verbindungen mit den entsprechenden ungesättigten sind folgende Regelmässigkeiten constatirt worden.

Bei einigen Reihen ist festgestellt worden, dass die Siedepunkte solcher einander entsprechender Verbindungen ungefähr die gleichen sind. Diese Regelmässigkeit findet sich in folgenden von Marckwald<sup>1)</sup> angegebenen Reihen:

#### Kohlenwasserstoffe.

Paraffine	Siedepunkt	Siedepunkt	Olefine
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1°	5°	$\text{C}_4\text{H}_8$
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	38°	39°	$\text{C}_5\text{H}_{10}$
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	71°	67°	$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	99°	98 — 99°	$\text{C}_7\text{H}_{14}$
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	125°	122 — 123°	$\text{C}_8\text{H}_{16}$

<sup>1)</sup> W. Marckwald, l. c. S. 20.

Alkohole.

Gesättigt	Siedepunkt	Siedepunkt	Ungesättigt
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	97,4°	96,6°	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	116,9°	117,0°	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O

Säuren.

Gesättigt	Siedepunkt	Siedepunkt	Ungesättigt
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	140,7°	140°	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	162,3°	160°	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	185°	185°	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	205°	205°	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>

Säureester.

Gesättigt	Siedepunkt	Siedepunkt	Ungesättigt
HCO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81°	82°	HCO <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	101°	100°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98°	101°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Halogenverbindungen.

Gesättigt	Siedepunkt	Siedepunkt	Ungesättigt
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	46°	46°	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> Cl
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CHCl <sub>2</sub>	86°	85°	CH <sub>2</sub> =CH—CCl <sub>2</sub> H
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Br	71°	71°	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> Br
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> J	102°	101°	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> J

Die Halogenverbindungen des Aethans, verglichen mit den entsprechenden des Aethylens, zeigen dagegen Differenzen in ihren Siedepunkten. Wie Sabajaneff<sup>1)</sup> nachgewiesen hat,

<sup>1)</sup> Sabajaneff, Ann. Chem. 216, S. 243.

belaufen sich diese Differenzen bei den Chlorverbindungen auf circa  $30^{\circ}$ , bei Brom- und Chlormethoxyverbindungen auf circa  $23^{\circ}$  und bei Jodverbindungen auf  $16^{\circ}$ . Sabajaneff giebt folgende Tabellen an:

Chlorderivate	Siedepunkt	Differenz
$C_2H_5Cl$	$12^{\circ}$	
$C_2H_3Cl$	$-(17-18^{\circ})$	$29-30^{\circ}$
$CH_2Cl-CH_2Cl$	$85^{\circ}$	
$CHCl=CHCl$	$75^{\circ}$	
$CH_3-CHCl_2$	$58^{\circ}$	
$CH_2=CCl_2$	$32-33^{\circ}$	$25-26^{\circ}$
$CH_2Cl-CHCl_2$	$115^{\circ}$	
$CHCl=CCl_2$	$87^{\circ}$	$28^{\circ}$
$CHCl_2-CHCl_2$	$147^{\circ}$	
$CCl_2=CCl_2$	$117^{\circ}$	$30^{\circ}$

Bromderivate	Siedepunkt	Differenz	Jod- derivate	Siede- punkt	Diffe- renz
$C_2H_5Br$	$39^{\circ}$				
$C_2H_3Br$	$15-16^{\circ}$	$23-24^{\circ}$	$C_2H_5J$	$72^{\circ}$	$16^{\circ}$
$CH_2Br-CH_2Br$	$130^{\circ}$		$C_2H_3J$	$56^{\circ}$	
$CHBr=CHBr$	$108-110^{\circ}$	$20-22^{\circ}$			
$CH_3-CHBr_2$	$111-112^{\circ}$	$22-24^{\circ}$			
$CH_2=CBr_2$	$88^{\circ}$				
$CH_2Br-CHBr_2$	$186^{\circ}$	$23-24^{\circ}$			
$CHBr=CBr_2$	$162-163^{\circ}$				

Für die gemischten Halogenlderivate stellt Sabajaneff folgende Tabelle auf:

Formel	Siedepunkt	Differenz
$CH_3-CHBrCl$	$85^{\circ}$	
$CH_2=CBrCl$	$62^{\circ}$	
$CH_2Br-CHBrCl$	$163^{\circ}$	
$CHBr=CBrCl$	$141^{\circ}-142^{\circ}$	$21^{\circ}-22^{\circ}$

Formel	Siedepunkt	Differenz
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Br}$ . . . . .	106°	
$\text{CHCl}=\text{CHBr}$ . . . . .	80° — 83°	} 23° — 26°
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{J}$ . . . . .	138°	
$\text{CHCl}=\text{CHJ}$ . . . . .	115°	} 22°
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{J}$ . . . . .	162°	
$\text{CHBr}=\text{CHJ}$ . . . . .	140° — 145°	} 17° — 22°

Bei dem entsprechenden Vergleich der Siedepunkte der Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe mit 3 At. Kohlenstoff fanden sich grössere Schwierigkeiten, besonders weil bei der grösseren Anzahl von Isomeren einer gesättigten Verbindung mehrere ungesättigte entsprechen können.

Aus der von Sabajaneff in seiner Abhandlung S. 250 angegebenen Tabelle folgert derselbe: „Treten aus einem Grenzhaloiderivate, dessen Molekül drei Kohlenstoffatome enthält, zwei Wasserstoffatome, welche an haloidfreie Kohlenstoffatome gebunden sind, aus, so erleidet die Siedetemperatur fast gar keine Änderung (cf. oben Halogenverbindungen des Propans und des Propylens), im entgegengesetzten Falle, wenn die neben Haloiden an einem Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatome aus dem Molekül entfernt werden, wird der Siedepunkt erniedrigt, aber weniger, als es bei den Haloidderivaten des Aethans der Fall ist.“

Diese Thatsachen, dass beim Uebergang von gesättigten Verbindungen in ungesättigte ein Sinken oder Gleichbleiben des Siedepunktes zu constatiren ist, erscheint um so auffallender, als die analogen Verbindungen wasserstoffärmerer Reihen durchweg höher sieden, als die gesättigten Verbindungen. Folgende Tabellen beweisen letzteren Satz<sup>1)</sup>:

#### Kohlenwasserstoffe.

Gesättigt	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	Ungesättigt
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1°	17°	18°	$\text{C}_4\text{H}_6$
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	38°	10°	48°	$\text{C}_5\text{H}_8$
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	71°	9 — 14°	80 — 85°	$\text{C}_6\text{H}_{10}$

1) Marckwald, Ueber die Bez. etc., S. 22.

Alkohole und Säuren.

Gesättigt	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	Ungesättigt
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	97°	17 — 18°	114 — 115°	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	140°	über 4°	über 144°	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	205°	ca. 23°	ca. 228°	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>

Halogenverbindungen.

Gesättigt	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	Ungesättigt
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	46°	19°	65°	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	71°	17 — 19°	88 — 90°	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br

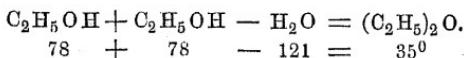
Eine gleichmässige Steigerung zeigen nach Marckwald<sup>1)</sup> die Siedepunkte der entsprechenden Propyl- und Propärgylverbindungen, und zwar liegen die der ersteren ca 19,5° über denjenigen der letzteren, z. B.:

Gesättigt	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	Ungesättigt
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	97,5°	17,5°	115°	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	101°	23°	124°	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98°	20°	118°	C <sub>3</sub> HO <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	46,5°	18,5°	65°	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	71°	19°	90°	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br

Eine besondere Regelmässigkeit der Siedepunktsänderung ist bei solchen Verbindungen beobachtet worden, welche aus je zwei anderen Verbindungen unter Abspaltung eines Moleküls Wasser entstehen. Bildet man die Summe der Siedepunkte der auf einander einwirkenden Verbindungen und zieht davon den Siedepunkt der entstehenden Verbindung ab, so zeigt die Differenz den Einfluss der Ausscheidung der Wasserstoffelemente. Die Bedeutung dieses Einflusses für die Siedetemperaturen der Aether wurde 1853 von Béketow<sup>2)</sup> festgestellt.

<sup>1)</sup> Marckwald, Ueber die Bez. etc., S. 23. — <sup>2)</sup> Béketow, Ueber einige neue Fälle der chem. Paarung u. allgem. Bem. über diese Ersch., Petersburg 1853.

Beketow bestimmte für die Aetherbildung durch Paarung der Alkohole diese Differenz der Siedetemperaturen auf 121°, z. B.:



Berthelot<sup>1)</sup> fand, dass, wenn zwei Verbindungen sich unter Wasseraustritt vereinigen, sich der Siedepunkt der entstehenden ergiebt, wenn man von der Summe der Siedepunkte der auf einander einwirkenden Substanzen 100 bis 120 abzieht. Es sei für diese Erscheinung folgendes Beispiel angeführt:

Essigsäure	siedet bei	118°
Aethylalkohol	" "	78,5°
		Summe 196,5°
Essigäther	" "	77°
		Differenz 119,5°

Wie Marckwald bemerkte, müssten dann die Aethylester aller Säuren um 110° bis 120°, vermindert um 78,5°, d. h. um 32° bis 42° niedriger sieden, als die entsprechenden Säuren.

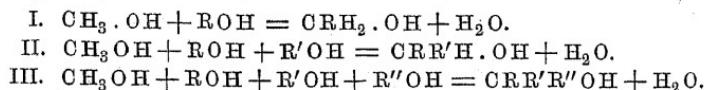
Folgende Beispiele zeigen diese Regelmässigkeit:

	Siedep.	Diff.
Isobuttersäure	155,5°	
Isobuttersäureäthylester	113°	42,5°
Chloressigsäure	185°	
Chloressigsäureäthylester	143,5°	41,5°
Acrylsäure	140°	
Acrylsäureäthylester	101°	39°
Benzösäure	249°	
Benzösäureäthylester	211°	38°
Zimmtsäure	304°	
Zimmtsäureäthylester	271°	33°

Die Beispiele der Ester liessen sich noch bedeutend vermehren. Schon Kopp gab in seinen ersten Abhandlungen an, dass der Siedepunkt einer Säure um circa 45° höher liege als ihr Aethylester.

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. ch. phys. 1856, 3. ser., tome 48, p. 422.

Flawitzky<sup>1)</sup> hat die Siedepunkte primärer, secundärer und tertiärer Alkohole nach den gleichen Gesichtspunkten untersucht. Er denkt sich dieselben aus dem Carbinol durch Paarung mit anderen Alkoholen entstanden und stellt für diese Reaction folgende Formeln auf:



Flawitzky schliesst aus dem vorhandenen Zahlenmaterial, dass die den Austritt der Elemente der Wassermoleküle entsprechenden Werthe der Alkohole mit normalen Radicalen sich nahe stehen und gleichzeitig von denselben Werthen der Alkohole mit isoprimären und secundären Radicalen sich unterscheiden, wodurch bewiesen ist, dass bei derselben Paarungsgleichung der Einfluss des Austrittes der Wasserelemente von der Constitution der Radicale der sich vereinigenden Alkohole abhängt.

Wir geben hier die von Flawitzky aufgestellte Tabelle der primären Alkohole an. Die Zahlen darin haben folgende Bedeutung: in Column I steht die Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols ( $60^{\circ}$ ) und desjenigen Alkohols  $\text{ROH}$ , dessen Radical das Wasserstoffatom der Methylgruppe substituiert; in Column II ist der Siedepunkt des entstehenden Alkohols angegeben; in Column III ist die Bedeutung der dem Wassermolekül entsprechenden Differenz von I und II angegeben. Nach dem Mittelwerth dieser Differenzen ist dann der Alkohol berechnet, indem man diese Zahl von den Werthen der Columnne I abzieht. Diese berechneten Siedepunkte stehen in Column IV und in V die Differenzen dieser von den beobachteten, in Columnne II angegebenen Siedepunkten.

Die von Flawitzky angegebenen Tabellen der secundären und tertiären Alkohole zeigen die gleichen Regelmässigkeiten. Der Mittelwerth der Differenzen in Columnne III ist für ein Wassermoleköl bei den secundären Alkoholen gleich 50, bei den tertiären gleich 51,8. (Siehe hierzu noch G. Poletaef, Ber. 24, S. 1308.)

Wir erwähnen noch die Regelmässigkeiten, welche beim Vergleich von einander entsprechenden Verbindungen verschiedener Körperklassen gefunden worden sind.

1) Flawitzky, Ber. 20, 1887, S. 1948.

N a m e	P r i m ä r e A l k o h o l e					
	Form el	I	II	III	IV	V
<b>A. Mit normalen Radicalen:</b>						
Methylcarbinol . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	120 <sup>0</sup>	78,3 <sup>0</sup>	41,7 <sup>0</sup>	79,4 <sup>0</sup>	+ 1,1 <sup>0</sup>
Aethylcarbinol . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	138,3 <sup>0</sup>	97,4 <sup>0</sup>	40,9 <sup>0</sup>	97,7 <sup>0</sup>	+ 0,3 <sup>0</sup>
Propylcarbinol . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	157,4 <sup>0</sup>	116,9 <sup>0</sup>	40,5 <sup>0</sup>	116,8 <sup>0</sup>	- 0,1 <sup>0</sup>
Butylcarbinol . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	176,9 <sup>0</sup>	137 <sup>0</sup>	39,9 <sup>0</sup>	136,3 <sup>0</sup>	- 0,7 <sup>0</sup>
Amylcarbinol . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	197 <sup>0</sup>	157,2 <sup>0</sup>	39,8 <sup>0</sup>	156,4 <sup>0</sup>	- 0,8 <sup>0</sup>
Heptylcarbinol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	217,2 <sup>0</sup>	175,5 <sup>0</sup>	41,7 <sup>0</sup>	176,6 <sup>0</sup>	+ 1,1 <sup>0</sup>
Heptylcarbinol . . . . .	$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	235,5 <sup>0</sup>	195,5 <sup>0</sup>	40,0 <sup>0</sup>	194,9 <sup>0</sup>	- 0,6 <sup>0</sup>
<b>B. Mit Isoradicalen:</b>						
Isobutylcarbinol . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	168,4 <sup>0</sup>	132 <sup>0</sup>	36,4 <sup>0</sup>	Mittel: 40,6 <sup>0</sup>	
<b>C. Mit secundären Radicalen:</b>						
Isopropylcarbinol . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$	142,8 <sup>0</sup>	108,4 <sup>0</sup>	34,4 <sup>0</sup>	109,7 <sup>0</sup>	+ 1,3 <sup>0</sup>
Secundärbutylcarbinol . . . . .	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	159,8 <sup>0</sup>	128 <sup>0</sup>	31,8 <sup>0</sup>	126,7 <sup>0</sup>	- 1,3 <sup>0</sup>
					Mittel: 33,1 <sup>0</sup>	

60

das  
Ch  
fol  
ha  
  
1.  
2.  
3.  
4.  
5.  
6.  
A  
v  
d  
s  
g  
|

Der Erste, der darauf hinwies, war H. Schröder. Er fand<sup>1)</sup>, dass die einander entsprechenden Methylketone, Methylester und Chloranhydride gleiche Siedepunkte zeigen. Schröder stellt folgende Tabelle auf, aus welcher die Richtigkeit seiner Behauptung hervorgeht:

		Siedepunkt
1.	Methylmethylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	56,3°
	(Aceton)	
	Methylacetat $\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	56,3°
2.	Acetylchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	55 — 56°
	Aethylmethylketon $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	79,5 — 81°
	Methylpropionat $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	79,9°
3.	Propionylchlorid $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	79,5°
	Propylmethylketon $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	102 — 105°
	Methylbutyrat $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	102,3°
4.	Butyrylchlorid $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	101,0°
	Isopropylmethylketon $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	93 — 94°
	Methylisobutyrat $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	93°
5.	Isobutyrylchlorid $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	92,5°
	Methylisovalerianat $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	116,7°
	Isovalerylchlorid $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	115,4°
6.	Phenylmethylketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	199 — 200°
	Benzoesäuremethylether $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .	199,2°
	Benzoylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ . . . . .	198,7°

Man kann also sagen, dass die Gruppen  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$  und  $\text{COCl}$  denselben Einfluss auf den Siedepunkt haben. Nach Ansicht Schröder's stimmen die Siedepunkte anderer Reihen von Ketonen und Estern nicht immer überein. Marckwald giebt dagegen l. c. noch eine andere Tabelle an, welche beweisen soll, dass diese Regelmässigkeit wenigstens in der Fettreihe durchgängig gültig sei:

<sup>1)</sup> Schröder, Ber. 16, 1883, S. 1312.

Formel	S.-P.	Formel	S.-P.
{ CH <sub>3</sub> . CO . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80°	{ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	144°
{ CH <sub>3</sub> . CO . OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73°	{ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO . OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	143,5°
{ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	101°	{ CH <sub>3</sub> . CO . C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	127°
{ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO . OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99°	{ CH <sub>3</sub> . CO . OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	124,5°
{ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	122°	{ CH <sub>3</sub> . CO . C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	150°
{ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO . OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121°	{ CH <sub>3</sub> . CO . OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	148,5°
{ CH <sub>3</sub> . CO . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	102°	{ CH <sub>3</sub> . CO . C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	171°
{ CH <sub>3</sub> . CO . OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	102°	{ CH <sub>3</sub> . CO . OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	170°
{ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122°—124°		
{ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO . OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122°—124°		

Bauer hat einige von ihm dargestellte Körper darauf untersucht, welchen Einfluss eine Ersetzung der Methoxylgruppe durch Chlor auf den Siedepunkt ausübt. Er kommt zu dem Resultat<sup>1)</sup>, dass durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl vielfach keine Änderung des Siedepunktes stattfindet, dass aber Chlor in manchen anderen Verbindungen auch mit der Aethoxylgruppe gleichwertig ist. Bei den von ihm dargestellten Körpern bewirkt, wenn ein Chloratom durch Aethoxyl ersetzt ist, der Austausch des zweiten keine Änderung des Siedepunktes mehr.

Eine entsprechende Siedepunktsgleichheit findet auch bei den Phenolen und den zugehörigen Aminen statt. Marckwald giebt l. c., S. 26 folgende Zusammenstellung:

Formel	S.-P.	Formel	S.-P.
{ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . NH <sub>2</sub>	183°	{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . NH <sub>2</sub> (p)	225°
{ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . OH	183°	{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . OH(p)	227°
{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . CH <sub>3</sub> . NH <sub>2</sub> (p)	198°	{ C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . NH <sub>2</sub>	226°
{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . CH <sub>3</sub> . OH(p)	198°	{ C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . OH	ca. 220°
{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . NH <sub>2</sub> (p)	214°	{ C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> . (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . NH <sub>2</sub>	235°
{ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . OH(p)	214°	{ C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> . (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . OH	240°

1) Bauer, Ann. Chem. 229, S. 198.

Wie von Earp<sup>1)</sup> bei Besprechung des Einflusses, den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte von Verbindungen ausübt, betont wird, scheint bei Substitutionen die Erhöhung des Molekulargewichts an sich auf Erhöhung des Siedepunkts hinzuwirken; gleichzeitig aber macht sich eine andere Wirkung dahin geltend, dass jede Erhöhung der Symmetrie des Moleküls den Siedepunkt erniedrigt. Beide Einflüsse können sich addiren oder subtrahiren; beim Uebergange von  $H_2S$  zu  $CH_3SH$  wirkt sowohl die Vergrösserung des Molekulargewichts wie der Verlust an Symmetrie erhöhend, so dass ein Steigen des Siedepunkts von  $-61^\circ$  auf  $+21^\circ$  die Folge ist. Beim Uebergange von  $CH_3SH$  in  $(CH_3)_2S$  wirkt die Vergrösserung des Molekulargewichts erhöhend, die Herbeiführung von Symmetrie aber erniedrigend, so dass nur eine relativ geringfügige Steigerung von  $21^\circ$  auf  $41^\circ$  resultirt. Auf fallender Weise wirkt jedoch der Eintritt von Methyl in die Stelle des Wasserstoffatoms einer Hydroxylgruppe erniedrigend; wenn daher Methylalkohol in Methyläthen übergeht, so wirkt die Substitution und die Erzeugung eines symmetrischen Moleküls in gleichem Sinne und es resultirt ein starkes Sinken des Siedepunkts (von  $67^\circ$  auf  $-23^\circ$ ).

Im Anschluss an die vorhergehenden Regeln ist noch eine Untersuchung von Gräbe<sup>2)</sup> zu erwähnen. Derselbe hat zwei Reihen von Verbindungen verglichen, von denen die eine Reihe zwei Phenylgruppen enthält, welche durch ein zweierthiges Radical verbunden sind, während bei der zweiten Reihe zwei Phenylengruppen einerseits unter sich verknüpft, andererseits mit einem gleichen zweierthigen Radical verbunden sind. Diese beiden Reihen zeigen eine ziemlich constante Siedepunktsdifferenz von  $40^\circ$  bis  $41^\circ$ :

---

<sup>1)</sup> A. G. Earp, Phil. Mag. [5] 35, S. 458 (1893). — <sup>2)</sup> Gräbe, Ber. 7, 1874, S. 1629.

Formel	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	Formel
$C_6H_5>O$	246°	41°—42°	287°—288°	$C_6H_4$   $C_6H_4>O$
$C_6H_5$				$C_6H_4$
$C_6H_5>CH_2$	261°	39°—42°	300°—304°	$C_6H_4$   $C_6H_4>CH_2$
$C_6H_5$				$C_6H_4$
$C_6H_5>S$	292,5°	39°—40°	332°—333°	$C_6H_4$   $C_6H_4>S$
$C_6H_5$				$C_6H_4$
$C_6H_5>CO$	295°	41°—43°	336°—338°	$C_6H_4$   $C_6H_4>CO$
$C_6H_5$				$C_6H_4$
$C_6H_5—CH$	306°—307°	33°—34°	340°	$C_6H_4—CH$
$C_6H_5—CH$				$C_6H_4—CH$
$C_6H_5>NH$	310°	44°	354°	$C_6H_4$   $C_6H_4>NH$
$C_6H_5$				$C_6H_4$

Am Schlusse dieser Zusammenstellung sei noch ausdrücklich betont, dass es sich hier überall nur um Regelmässigkeiten, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zuzutreffen pflegen, und nirgends um ein strenges Naturgesetz handelt. Offenbar hat der blosse Vergleich der Siedepunkte, die ja nur sozusagen zufällig herausgegriffene Punkte der gesammten Siedekurve bedeuten, auf hohen wissenschaftlichen Werth kaum Anspruch zu erheben; die rationelle Forschung wird dazu übergehen müssen, die gesammten Siedekurven mit einander zu vergleichen, wobei die Theorie von van der Waals (S. 25) die Führerrolle übernehmen darf. Allein dies wird erst Sache der Zukunft sein.

#### 4. Sieden von Gemischen.

Die äusseren Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeitsgemischen sind im Wesentlichen dieselben wie bei chemisch einheitlichen Substanzen und insbesondere hat auch jedes Flüssigkeitsgemisch seinen bestimmten Siedepunkt, der hier wie dort durch die Bedingung gegeben wird, dass bei der Siedetemperatur die Dampftension des Gemisches dem auf ihm lastenden

äusseren Drucke gleich ist. Nur ist als das wesentliche Merkmal, wodurch (im Allgemeinen wenigstens) das Sieden der Gemische von den einheitlichen und unzersetzten siedenden Substanzen sich unterscheidet, der Umstand zu beachten, dass der von einem Gemisch entwickelte Dampf eine andere Zusammensetzung besitzt, als die zurückbleibende Flüssigkeit. Aus dieser Thatsache erklären sich fast alle beim Sieden von Gemischen zu beobachtenden besonderen Erscheinungen; insbesondere folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass ein Gemisch in allen Fällen während der Destillation seinen Siedepunkt ändern wird, wo letzterer von dem Mengenverhältniss der Componenten des Gemisches abhängig ist.

Man hat streng zu unterscheiden, ob man ein homogenes Gemisch (d. h. ein Gemisch, welches in allen seinen Punkten gleiche Zusammensetzung und Dichte besitzt) vor sich hat oder nicht, ob also die Componenten des Gemisches sich gegenseitig genügend zu lösen vermögen, um sich zu einer homogenen Flüssigkeit zu vereinigen, oder ob wegen zu geringer gegenseitiger Löslichkeit Schichtenbildung stattfindet.

Indem die folgenden Betrachtungen sich zunächst auf ein homogenes Gemisch (keine Emulsion) beziehen, beachten wir vor Allem die seit Langem bekannte Erfahrungsthatsache, dass durch Zusatz eines fremden, nicht flüchtigen Stoffes die Dampfspannung einer Flüssigkeit stets erniedrigt, der Siedepunkt also stets erhöht wird.

Man kann sich von dieser Erscheinung mittelst der allgemeinen Principien der modernen Energielehre Rechenschaft geben. Bringen wir den fremden Zusatz mit der Flüssigkeit in Berührung, so geht er „von selbst“ in Lösung, d. h. ohne dass es einer Zufuhr äusserer Arbeit bedarf. Bringen wir den fremden Zusatz nicht mit der Flüssigkeit in unmittelbare Berührung, sondern nur in den Dampfraum hinein, so ist die Möglichkeit, dass der gleiche Vorgang, nämlich Vereinigung von Flüssigkeit und fremdem Zusatz in Folge Destillation, sich abspielt, ebenfalls gegeben, also muss er sich vollziehen, und zwar in der Weise, dass die Flüssigkeit zum fremden Zusatz hinaüberdestillirt. Dies ist aber nur möglich, wenn die mit dem fremden Zusatz versetzte Flüssigkeit eine kleinere Dampfspannung besitzt als die ursprüngliche. Diese Ueberlegung lehrt somit, dass Zusatz fremden Stoffes die Dampfspannung einer Flüssigkeit in zunehmendem Maasse herunterdrücken muss, wie oben ausgesprochen.

Ist der hinzugesetzte fremde Stoff flüchtig, so behält, wie sich durch eine entsprechende Ueberlegung zeigen lässt, dieser Satz durchaus seine Gültigkeit, indem auch unter diesen Umständen der Dampfdruck der Flüssigkeit stets abnimmt; der Dampfdruck des entstandenen Gemisches setzt sich dann zusammen aus demjenigen der Flüssigkeit und dem des gelösten Stoffes. Je nachdem letzterer Beitrag kleiner oder grösser ist, als die Verminderung, welche die Dampfspannung der Flüssigkeit in Folge des Zusatzes erfahren hat, wird die Gesammtspannung der Lösung vermindert oder vergrössert; im ersten Falle wird der Siedepunkt, wie vorher, steigen, im zweiten aber heruntergedrückt werden. Fügt man zu Wasser Ameisensäure, so wird einerseits die Tension des Wassers heruntergedrückt, andererseits addirt sich diejenige der gelösten Ameisensäure, doch so, dass die Abnahme überwiegt, und der Siedepunkt des Wassers steigt demgemäß. Fügt man hingegen Aethylalkohol zu Wasser, so wird die durch den Zusatz erzeugte Spannkrafterniedrigung des Wasserdampfes mehr als compensirt durch die Flüchtigkeit des im Wasser gelösten Alkohols und man beobachtet dem entsprechend ein Sinken des Siedepunktes.

Da gelöste Salze an der Verdampfung nicht in merklicher Weise sich betheiligen, so haben wässerige Salzlösungen stets einen höheren Siedepunkt als reines Wasser; von Legrand<sup>1)</sup> sind eine grosse Anzahl Messungen über den Einfluss gelöster Salze auf den Siedepunkt des Wassers angestellt worden.

Ueber die Dampfspannungen von Gemischen zweier in allen Verhältnissen sich lösender Flüssigkeiten lässt sich auf Grund der vorstehend entwickelten Gesetze Folgendes vorhersehen. Wenn wir zu einer Flüssigkeit *A* die zweite *B* in geringer Menge hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von *A* nach Maassgabe der hinzugefügten Menge vermindert, andererseits wird der totale Dampfdruck der entstandenen Lösung durch den Umstand vergrössert, dass auch die gelöste Flüssigkeit *B* Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von *B* in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampf um so grösser, je kleiner der Löslichkeitscoefficient des Dampfes von *B* gegenüber der Flüssigkeit *A* ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der

---

<sup>1)</sup> Legrand, J. pr. Chem. 6, S. 56 (1835).

Dampfdruck der Lösung kleiner oder grösser sein, als derjenige des reinen Lösungsmittels. Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatz von *A* zum Lösungsmittel *B* entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder grösseren Dampfdruck besitzen kann als das reine Lösungsmittel. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variieren müssen, so kann seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der beiden Flüssigkeiten in einer der drei folgenden charakteristischen Weisen verlaufen:

1. Der Dampf von *A* ist in *B*, und der Dampf von *B* in *A* leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von *A* zu *B* wie von *B* zu *A* die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel *A* aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur  $p_1$  betrage, und fügen successive wachsende Mengen von *B* hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich sinken, ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen und schliesslich bei sehr grossem Zusatz von *B* dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels *B*, nämlich  $p_2$  sich zu nähern. Dies Verhalten zeigen u. A., wie aus den eingehenden Untersuchungen Konowalow's<sup>1)</sup> hervorgeht, Mischungen von Wasser und Ameisensäure.

2. Der Dampf von *A* ist in *B* und der Dampf von *B* in *A* wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von *A* zu *B* wie von *B* zu *A* die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels steigen. Bei successivem Zusatz von *B* zu *A* wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich grösser als  $p_1$  werden, ein Maximum erreichen und schliesslich bei grossem Ueberschuss von *B* wieder sinken und dem Werthe  $p_2$  sich nähern. Dies Verhalten zeigen z. B. Mischungen von Wasser und Propylalkohol.

3. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der anderen leicht, derjenige der anderen in der ersten schwer löslich. Es seien bei geringem Zusatz von *B* zu *A* etwa die Dampfspannung der entstehenden Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von *A* zu *B* umgekehrt grösser als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck  $p_1$  der Flüssigkeit *A* grösser als der Dampfdruck  $p_2$  der Flüssigkeit *B* ist, so wird bei successivem Zusatz von *B* zu *A* die Dampfspannung der Lösung continuirlich, ohne Maxima oder Minima zu passiren, von  $p_1$  bis

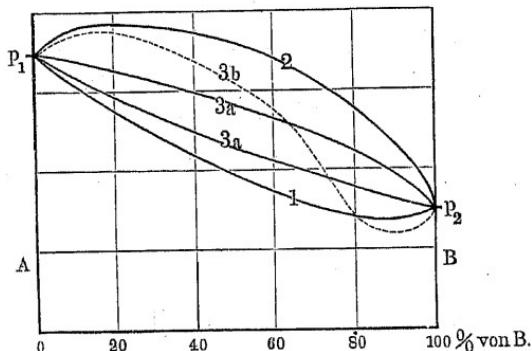
---

<sup>1)</sup> Konowalow, Ann. Phys. [2] 14, S. 34 u. 219 (1881); vergl. auch Duhem, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 337.

zu  $p_2$  sinken. Dies ist der Fall bei Zusatz von Wasser z. Methylalkohol oder Aethylalkohol, wie Konowalow zeigte. Aber denkbar wäre auch der Fall, dass der Dampf von  $B$  in  $A$  so schwer löslich wäre, dass geringer Zusatz von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung  $p_1$  erhöht, und dass gleichzeitig der Dampf von  $A$  in  $B$  so leicht löslich wäre, dass Zusatz von  $A$  zu  $B$  die Dampfspannung erniedrigt. Dann würde bei Zusatz von  $B$  zu  $A$  der Dampfdruck anfänglich steigen, hierauf nach Durchgang durch ein Maximum wieder sinken, und zwar unter den Dampfdruck  $p_2$  der reinen Flüssigkeit  $B$ , um schliesslich bei sehr viel Zusatz von  $B$  zu  $A$  nach Durchgang durch ein Minimum auf  $p_2$  zu steigen.

Die beigezeichnete graphische Darstellung (Fig. 6), welche den Dampfdruck des Gemisches in seiner Abhängigkeit von der

Fig. 6.



Zusammensetzung des Gemisches enthält, erleichtert den Ueberblick über diese Verhältnisse, welche für die Theorie der Destillation von fundamentaler Bedeutung sind.  $p_1$  und  $p_2$  sind die Dampfdrücke der reinen Flüssigkeiten  $A$  und  $B$ . Die ausgezeichneten Curven 1., 2. und 3a. entsprechen den in gleicher Weise oben bezeichneten Fällen; die punktiert gezeichnete Curve entspricht dem Falle 3b., für den ein Beispiel bisher jedoch nicht aufgefunden ist. Die Curve 3a. kann sowohl convex nach unten, wie auch convex nach oben verlaufen.

Die von Konowalow untersuchten Flüssigkeitspaare rubriren sich wie folgt:

Fall	A	B
1.	Ameisensäure	Wasser
2.	Propylalkohol	Wasser
2.	Wasser	Butylalkohol
3 a.	Methylalkohol	Wasser
3 a.	Aethylalkohol	Wasser
3 a.	Wasser	Essigsäure
3 a.	Wasser	Propionsäure
3 a.	Wasser	Buttersäure

Wir können nun leicht übersehen, wie die Verhältnisse bei einem isothermen Verdampfen der Lösung sich gestalten müssen, welches wir uns etwa durch Heben eines Stempels in einem die Lösung enthaltenden Cylinder vollzogen denken können. Der Dampf der Lösung wird im Allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben als diese selber und somit wird in Folge der Verdampfung diese ihre Zusammensetzung und gleichzeitig auch ihre Dampfspannung ändern. Die Änderung der Zusammensetzung muss nun so erfolgen, dass die Dampfspannung in Folge der Verdampfung verkleinert wird, weil eben die flüchtigeren Bestandtheile zuerst verdampfen. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, so würden Flüssigkeit und Dampf sich nicht in stabilem, sondern in labilem Gleichgewicht befinden, ein Fall, der bisher nie beobachtet worden ist. Umgekehrt muss natürlich beim Sinken des Stempels der Dampfdruck steigen, wofern überhaupt mit der Condensation eine Änderung der Zusammensetzung verknüpft ist. Also muss im Falle 1. das Gemisch mit minimaler Dampfspannung, im Falle 2. eines der beiden reinen Lösungsmittel (je nach dem Mengenverhältniss der ursprünglichen Lösung), im Falle 3., wenn wir von dem noch nicht realisierten Falle absehen, das Lösungsmittel mit der kleineren Dampfspannung nach genügend lange fortgesetzter Verdampfung zurückbleiben.

In der Laboratoriumspraxis lässt man aber Gemische nicht bei constanter Temperatur, sondern fast immer bei constantem Drucke verdampfen, z. B. unter Atmosphärendruck sieden und destillieren. Da im Allgemeinen auch hier wieder dem Dampfe eine andere Zusammensetzung zukommt, wie der zurückbleiben-

den Lösung, so besitzt man in dieser Operation eine der wichtigsten und bequemsten Trennungsmethoden der Stoffe. Die Trennung wird natürlich bei einmaliger Destillation nie vollständig, kann aber durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate („fractionirte Destillation“) und geeignetes Wiederholen der Operation häufig sehr weit getrieben werden. Die Theorie der fractionirten Destillation ist nach dem Früheren leicht zu entwickeln. Der Satz, dass die Änderung der Zusammensetzung der Lösung immer so erfolgen muss, dass ihre Dampfspannung abnimmt, erhält hier die Fassung, dass während der Destillation der Siedepunkt steigen muss. Man übersieht nun leicht, dass man beim Falle 1. als schwer flüchtigsten Rückstand schliesslich zu dem Gemisch mit minimaler Dampfspannung und als Product der häufig genug wiederholten fractionirten Destillation zu einem der beiden reinen Lösungsmittel gelangt, und zwar wird dasjenige das schliessliche Destillat bilden, welches bezüglich der Zusammensetzung, die dem Gemische minimaler Dampfspannung zukommt, im Ueberschuss zugegen war. Beim Falle 2. erhält man umgekehrt als schliessliches Destillat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es der maximalen Dampfspannung entspricht und als am wenigsten flüchtigen Rückstand eines der reinen Lösungsmittel, welches im Ueberschuss zugegen war. Nur beim Falle 3. kann man durch häufig genug wiederholte Operation zu einer (praktisch genommen) vollständigen Trennung beider Bestandtheile des Gemisches gelangen.

Es lassen sich also unter gewissen, oben näher erörterten Bedingungen Gemische von constantem Siedepunkte herstellen, Gemische also, deren gesättigter Dampf gleiche Anteile der beiden Flüssigkeiten enthalten, wie das Gemisch; ihre Zusammensetzung entspricht den Punkten maximaler oder minimaler Dampfspannung. Man hat wohl gelegentlich derartige Gemische (z. B. eine mit unverändertem Siedepunkte destillirende wässrige Lösung von Chlorwasserstoff) als chemische Verbindungen (z. B. Hydrate) angesprochen, deren hauptsächliches Merkmal ja eben die Fähigkeit bildet, unverändert zu destilliren, allein mit Unrecht. Abgesehen davon, dass die Eigenschaft solcher Gemische sich auf das so zu sagen zufällige Zusammentreffen zurückführen lässt, dass die Tensionen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels in einem der Concentration der Lösung gerade entsprechenden Verhältnisse stehen, besitzen sie eine mit dem Druck,

unter welchem wir die Destillation vornehmen, variirende Zusammensetzung. Eine Mischung von 79,8 Proc. Wasser und 20,2 Proc. Chlorwasserstoffsäure siedet bei gewöhnlichem Druck constant über. Die Zusammensetzung der constant siedenden Salzsäurelösung ist aber mit dem Druck veränderlich, wie Roscoe<sup>1)</sup> nachwies:

Druck	Siedepunkte	Proc. an HCl
0,10 m	61—62°	22,8
0,21 "	76—77°	22,1
0,30 "	84—85°	21,7
0,38 "	91°	21,3
0,49 "	97°	20,9
0,62 "	103°	20,6

Entsprechendes Verhalten ist bei Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Fluorwasserstoff-, Salpetersäure, sowie bei wässriger Ameisen- und Essigsäure beobachtet worden.

Wenn die zu einem Gemische vereinigten Flüssigkeiten sich gegenseitig nur äusserst wenig (wie Wasser und Schwefelkohlenstoff) oder doch nur im beschränkten Maasse (wie Wasser und Aether) lösen, so dass keine homogene Flüssigkeit entsteht, sondern Schichtenbildung eintritt, so wird auch unter diesen Umständen die Fähigkeit zu sieden an die Bedingung geknüpft sein, dass der von dem Gemische ausgeübte Gesamtdruck dem äusseren Drucke gleich ist. Bei sehr geringer gegenseitiger Löslichkeit ist dann der Dampfdruck einfach gleich der Summe der Dampfdrücke der beiden reinen Flüssigkeiten, indem die gesättigten Dämpfe das Dalton'sche Gesetz von der Summation der Partialdrücke befolgen. So fand Regnault<sup>2)</sup> bei 26,87°, woselbst die Spannkraft des Wassers 26,32 und des Schwefelkohlenstoffs 388,7 mm betrug, diejenige eines Gemisches beider Flüssigkeiten zu 412,3 anstatt  $26,32 + 388,7 = 415,0$  mm; die geringfügige Verminderung von

<sup>1)</sup> Roscoe, Ann. Chem. 116, S. 203; Roscoe u. Dittmar, ebend. 112, S. 327. — <sup>2)</sup> Regnault, Ann. Phys. [1] 23, S. 537; vergl. auch Magnus, ebend. 38, S. 481 (1836).

$415,0 - 412,3 = 2,7$  mm darauf zurückzuführen sein, dass in Folge gegenseitiger, spurenweiser Löslichkeit die Tensionen beider Flüssigkeiten im Vergleiche zu denen im reinen Zustande ein wenig verkleinert erscheinen. Von dem Mengenverhältnisse beider Flüssigkeiten ist die Dampfspannung und dem entsprechend auch der Siedepunkt natürlich unabhängig; letzterer muss ferner immer unter demjenigen der beiden reinen Flüssigkeiten liegen. Wird ein derartiges Gemisch der Destillation unterworfen, so stehen die übergehenden Bestandtheile beider Flüssigkeiten im Verhältnisse ihrer mit den Dampfdichten (oder Molekulargewichten) multiplizirten Dampfdrucke. Von Naumann<sup>1)</sup> ist diese Relation zur Bestimmung der Dampfdichten vorgeschlagen worden.

Auch bei gegenseitig erheblich löslichen Flüssigkeiten sind Dampfdruck und Siedepunkt unabhängig vom Mengenverhältnisse der Bestandtheile, so lange noch Schichtenbildung stattfindet. Der Dampfdruck eines solchen Gemisches ist stets kleiner als derjenige der Summe der beiden reinen Flüssigkeiten, weil eben durch die gegenseitige Löslichkeit eine Spannkrafterniedrigung verursacht wird. Je nach der Grösse dieser Erniedrigung, die von der Grösse der gegenseitigen Löslichkeit abhängt, wird der Siedepunkt des Gemisches höher oder niedriger liegen, als derjenige der flüchtigeren der beiden Substanzen.

Zwei sich gegenseitig beschränkt lösende Flüssigkeiten sind mit einander im Gleichgewichte, wenn sie sich gegenseitig bis zur Sättigung gelöst haben. Daraus folgt, dass der von jeder der beiden Schichten entsandte gesättigte Dampf gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung besitzt. Denn da die beiden Schichten des Gemisches mit einander im Gleichgewichte sind, muss es auch ihr gesättigter Dampf sein, weil anderenfalls das Gleichgewicht gestört werden würde, indem ein Destillationsprocess die Zusammensetzung der beiden Schichten änderte. Diese Forderung der Theorie ist von Konowolow experimentell bestätigt worden.

Einige weitere Angaben über die Siedepunkte von Gemischen die aus zwei einander nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten gebildet sind, findet man bei Pierre und Puchot<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> A. Naumann, Ber. 10, S. 1421, 1819, 2014, 2099 (1877); ebend. 11, S. 33 (1878). — <sup>2)</sup> Pierre u. Puchot, Ann. ch. phys. [4] 26, p. 145 (1872).

## 5. Siedepunktsregelmässigkeiten verdünnter Lösungen; Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung.

Für den Fall, dass zu einem Lösungsmittel eine geringe Menge eines zweiten Stoffes hinzugefügt wird, letzterer also in verdünnter Lösung sich befindet, sind in neuerer Zeit eine Anzahl theoretisch und praktisch wichtiger Beziehungen entdeckt worden. Für die Verminderung, welche die Dampftension eines Lösungsmittels durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, wurde zunächst von Raoult<sup>1)</sup> folgendes Gesetz rein empirisch aufgefunden:

Die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, ist gleich der Anzahl gelöster Moleküle, dividiert durch die Anzahl Moleküle der Lösung.

Bezeichnetet also  $p$  den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels,  $p'$  bei gleicher Temperatur denjenigen der Lösung, welche auf  $N$  Moleküle Lösungsmittel  $n$  Moleküle des gelösten Stoffes enthält, so ist hiernach

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N+n} \text{ oder } \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}.$$

Fast gleichzeitig gelangte van't Hoff<sup>2)</sup> aus seiner Theorie des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen zu demselben Resultate, indem er durch thermodynamische Betrachtungen obigen Satz als eine Folgerung der Identität des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen und des Gasdruckes ableitete; letztere besagt, dass der osmotische Druck von gelösten Substanzen ebenso gross ist, wie der entsprechende Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entferne und den gelösten Stoff den gleichen Raum bei der gleichen Temperatur erfüllend zurückliesse. Die strengere Rechnung lehrte gleichzeitig, dass mit grösserer Genauigkeit im obigen Ausdruck anstatt von  $\frac{p - p'}{p}$

---

<sup>1)</sup> Raoult, Compt. rend. 103, p. 1125 (1886); vollständiger Ann. ch. phys. [6] 20, p. 297 (1890). — <sup>2)</sup> van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous, Stockholm 1886; Zeitschr. phys. Chem. 1, S. 481 (1887).

$$\log. nat. \frac{p}{p'} = 2,302 \log. vulg. \frac{p}{p'}$$

einzusetzen ist.

Zur Verdeutlichung des obigen, für die Theorie der Lösungen fundamentalen Gesetzes diene folgende, von Raoult<sup>1)</sup> mitgetheilte Tabelle; die erste Columnne enthält die Namen der in ätherischer Lösung untersuchten Substanzen, die zweite ihr Molekulargewicht, die dritte die Grösse  $\frac{n}{N+n}$  und die vierte die relative Dampfdruckerniedrigung  $\frac{p-p'}{p}$ , gemessen bei 15° nach der statischen Methode.

Substanz	M	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{p-p'}{p}$	$\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{N+n}{n}$
Perchloräthan . . .	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	= 237	0,0793	0,00788
Terpentinöl . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	= 136	0,0895	0,0885
Methylsalicylat . . .	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	= 152	0,0920	0,0860
Methylbenzoat . . .	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	= 150	0,0291	0,026
Methylazocuminat	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	= 382	0,0960	0,091
Cyansäure . . . . .	CNOH	= 43	0,0452	0,041
Benzoësäure . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	= 122	0,0717	0,070
Trichloressigsäure	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	= 163,5	0,1141	0,120
Benzaldehyd . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	= 106	0,1298	0,132
Caprylalkohol . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	= 130	0,0627	0,070
Anilin . . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	= 93	0,0766	0,081
Quecksilberäthyl . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Hg	= 258	0,0975	0,089
Antimonchlorür . .	SbCl <sub>3</sub>	= 228,5	0,0427	0,037

Mittel . . 0,98

Nach dem obigen Gesetze müsste der Ausdruck

$$\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{n}{N+n} = 1$$

sein; thatsächlich differieren die in der letzten Columnne verzeichneten Werthe dieses Ausdrucks kaum über die Beobachtungs-

<sup>1)</sup> Raoult, Zeitschr. phys. Chem. 2, S. 353 (1888).

fehler hinaus von der Einheit, und ihr Mittelwerth steht ihr genügend nahe.

Das Gesetz lehrt gleichzeitig, dass die relative Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen mit der Temperatur nur unwesentlich sich ändert, weil auch die molekulare Zusammensetzung nicht von ihr beeinflusst wird; dies ist aber das von Babo aufgestellte Gesetz.

Wässrige Lösungen von Salzen, Basen und Säuren stellen scheinbar im Widerspruch mit dem Raoult-van't Hoff'schen Gesetze, indem man bedeutend stärkere Erniedrigungen des Dampfdruckes beobachtet, als es das Gesetz verlangt; so wird, wenn man 1 Mol. Chlorkalium ( $KCl = 74,5\text{ g}$ ) in 99 Mol. Wasser auflöst, der Dampfdruck nicht um 1 Proc. seines Werthes, wie es nach der Gleichung sein müsste, sondern um das Doppelte (fast 2 Proc.) vermindert. Arrhenius<sup>1)</sup> wies zuerst darauf hin, dass diese Erscheinung den Elektrolyten eigenthümlich ist, und erklärte sie in höchst befriedigender Weise durch die Annahme eines mehr oder weniger vollständigen Zerfalles des gelösten Moleküls in seine Ionen, für die eine grosse Zahl weiterer That-sachen überzeugend sprechen; die durch die elektrolytische Dissociation bedingte Vermehrung der Molekülzahl muss natürlich eine stärkere Verminderung des Dampfdruckes zur Folge haben.

Die Formel

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

ist ohne Weiteres zur Bestimmung des Molekulargewichtes brauchbar. Wenn man etwa  $m$  Gramm eines nicht flüchtigen Stoffes vom Molekulargewicht  $M$  zu 100 g eines Lösungsmittels vom Molekulargewicht  $M'$  hinzufügt, und bei der gleichen Temperatur den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels gleich  $p$ , den der Lösung gleich  $p'$  findet, so ist

$$n = \frac{m}{M}; N = \frac{100}{M'}$$

und somit

$$M = m \frac{M'}{100} \cdot \frac{p'}{p - p'}$$

Für  $M'$  ist dasjenige Molekulargewicht zu wählen, das aus der Dampfdichte des gesättigten Dampfes sich nach der Regel

1) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. I, S. 631 (1887).

von Avogadro berechnet; da Essigsäuredampf z. B. bei 100° die Dampfdichte 3,35 anstatt der normalen 2,07 besitzt, so mussten Raoult und Recoura<sup>1)</sup> für  $M'$  in obige Formel

$$M' = 60 \times \frac{3,35}{2,07} = 94 \text{ anstatt } 60$$

einführen, um zu richtigen Werthen für das Molekulargewicht  $M$  von in Essigsäure gelösten Stoffen zu gelangen. Auf diesen Punkt sei ganz besonders hingewiesen, weil man häufig meinte, unter  $M'$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels im tropfbarflüssigen Zustande verstehen zu müssen; diese Auffassung erweist sich sofort als unstatthaft, wenn man die von van't Hoff gegebene theoretische Deduction der Raoult'schen Formel zu Rathe zieht.

Die praktische Anwendung der Methode, das Molekulargewicht gelöster Stoffe aus der Dampfdruckerniedrigung zu bestimmen, scheitert an der Schwierigkeit, welche die hinreichend genaue Bestimmung des Dampfdruckes von Lösungen für den Experimentator bietet. Erst als Beckmann<sup>2)</sup> nach dem Vorgange von Raoult anstatt der Dampfdruckerniedrigungen, die damit proportionalen Siedepunktserhöhungen bestimmte, was sich mit grosser Genauigkeit ausführen liess, wurde eine Methode geschaffen, welche an Handlichkeit und Sicherheit der auf der Gefrierpunktterniedrigung von Lösungen beruhenden kaum nachsteht und ihr jedenfalls ergänzend an die Seite tritt.

Die Theorie des Siedeapparats ergiebt sich nach dem Obigen sehr einfach; der Dampfdruck  $p'$  der Lösung ist beim Siedepunkte dem äusseren Luftdrucke  $B$  gleich, den man am Barometer abliest. Hat das Lösungsmittel durch Zusatz des gelösten Stoffes eine Siedepunktserhöhung um  $t^0$  erfahren, so ergiebt sich der Dampfdruck  $p$  des reinen Lösungsmittels, welcher zur gleichen Temperatur gehört, auf die sich  $p'$  bezieht, zu  $B$  vermehrt um denjenigen Betrag  $b$ , um den der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ansteigt, wenn man seine Temperatur beim Siedepunkte um  $t^0$  steigert. Es wird somit das Molekulargewicht der gelösten Substanz:

$$M = m \frac{M'}{100} \cdot \frac{B}{b}$$

---

<sup>1)</sup> Raoult u. Recoura, Zeitschr. phys. Chem. 5, S. 423 (1890).

<sup>2)</sup> Beckmann, Ebend. 3, S. 603; 4, S. 532; 5, S. 76; 6, S. 437.

Den zur beobachteten Siedepunktserhöhung gehörigen Werth von  $b$  kann man entweder der Dampfdrucktabelle des betreffenden Lösungsmittels direct entnehmen, wie es Raoult thut, oder aber nach dem Vorgange von Beckmann aus der Verdampfungswärme mittelst der Clausius'schen Formel (vergl. oben)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{r}{vT}$$

berechnen, indem man Proportionalität annimmt zwischen den Aenderungen des Dampfdruckes vom Lösungsmittel und der Temperatur und somit

$$b = t \frac{dp}{dt}$$

setzt. Von diesen beiden Methoden ist die erstere die genauere, die zweite die bequemere; man giebt der letzteren den Vorzug, weil man ohnehin bei Molekulargewichtsbestimmungen auf die letzte Genauigkeit mit gutem Rechte verzichtet. Man erhält so:

$$M = m \frac{M'}{100} \frac{B}{t} \frac{vT}{r}$$

oder, da

$$M' v B = 2,00 T \text{ g-cal.}$$

beträgt,

$$M = 0,02 \frac{T^2}{r} \frac{m}{t} = E \frac{m}{t}.$$

Die Grösse  $E$

$$E = 0,02 \frac{T^2}{r}$$

bezeichnet man als die „molekulare Siedepunktserhöhung“; sie lässt sich also aus der Siedetemperatur des Lösungsmittels in absoluter Zählung und aus der in Grammcalorien ausgedrückten Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels theoretisch berechnen und giebt die Temperaturerhöhung an, die man beobachten würde, wenn man zu 100 g des Lösungsmittels 1 g-Mol. gelöster Substanz fügen würde. Die folgende Tabelle enthält für die wichtigsten Lösungsmittel die molekularen Siedepunktserhöhungen, wie sie von Beckmann durch Rechnung und Versuch übereinstimmend gefunden worden sind:

Substanz	<i>E</i>	Substanz	<i>E</i>
Wasser . . . . .	5,2	Benzol . . . . .	26,7
Aethylalkohol . . . . .	11,5	Chloroform . . . . .	36,6
Aethyläther . . . . .	21,1	Schwefelkohlenstoff . .	23,7
Aethylacetat . . . . .	26,1	Aethylenbromid . . .	63,2
Essigsäure . . . . .	25,3	Anilin . . . . .	32,2
Phenol . . . . .	30,4		
Aceton . . . . .	16,7		

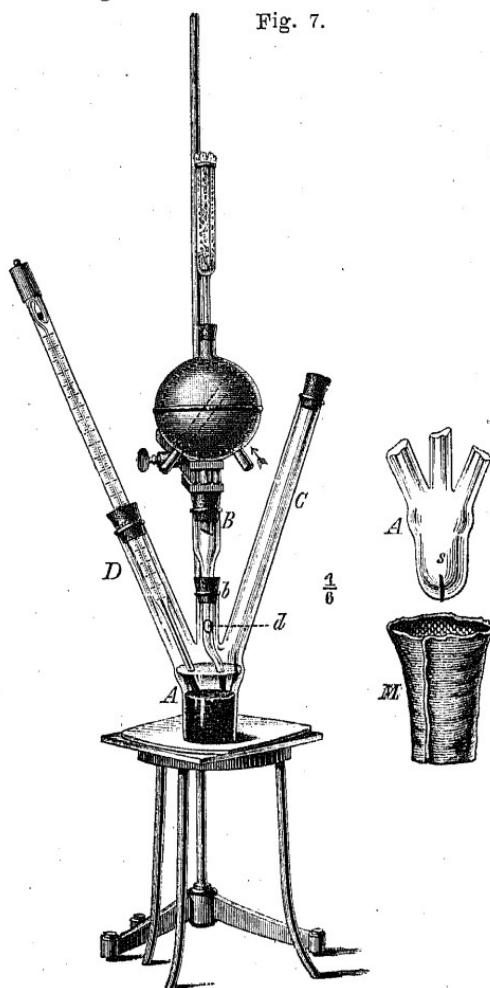
Die in der zweiten Columnne verzeichneten Lösungsmittel führen (im Gegensatze zum Aceton und den nach dem Typus des Wassers zusammengesetzten) bei hydroxylhaltigen Stoffen oft zu abnorm hohen Werthen des Molekulargewichts, die zweifellos in den meisten Fällen auf eine Bildung von Doppelmolekülen zurückzuführen ist, wie man eine solche ja auch im Gaszustande beobachtet; so ist Essigsäure dampf bei nicht zu kleinem Druck und bei nicht zu niederer Temperatur grossenteils bimolekular, entsprechend der Formel  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ . Die in der ersten Columnne verzeichneten Lösungsmittel hingegen besitzen genügend grosse „dissociirende Kraft“, um den Zerfall der Doppelmoleküle und damit die normale Grösse des Molekulargewichts zu erzeugen. Diese Thatsachen sind für die Praxis von Wichtigkeit.

Zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung sind Apparate von Beckmann (l. c.) und von Lespieau<sup>1)</sup> angegeben worden. Der erstere, ungleich zweckmässigere und genauere besitzt folgende Einrichtung. Als Siedegefäß (Fig. 7) dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen *A*, dessen Boden von einem mit rothem Einschmelzglas umgebenen dicken Platindraht durchsetzt und welches zur Hälfte mit Glasperlen ausgefüllt ist. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, welches wie beim Gefrierapparat (s. w. u.) mit einem Quecksilberreservoir an seinem oberen Ende versehen und so für Temperaturen von 30° bis 120° brauchbar ist. Durch den mittleren Tubus *b* geht ein Rückflussrohr *B*, welches mit einem Dampfloche *d* versehen ist, das als

<sup>1)</sup> Lespieau, Bull. Par. [3] 3, p. 855 (1890).

Weg für die Dämpfe zum Rückflusskühler frei bleibt; als solchen verwendet man wegen seiner energischen Kühlung zweckmässig

Fig. 7.



den von Soxhlet angegebenen und verschliesst ihn zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft mit einem Chlorcalciumrohre.

Der dritte Tubus *C* dient zum Einführen der zu lösenden Substanz. Bei Ausführung der Messung wird das Kölbchen mit einer gewogenen oder auch mittelst Pipette abgemessenen Quantität Lösungsmittel beschickt, und, von dem Asbestmantel *M* zum Schutze gegen zu raschen Wärmeaustausch umgeben, mittelst einer constant brennenden und passend regulirten Gasflamme erhitzt; man richtet die Wärmezufuhr etwa so ein, dass alle 10 bis 20 Secunden aus dem Rückflusskühler *B* ein Tropfen herunterfällt. Um die oberen Theile des Apparates gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten, von denen die obere kreisförmig ausgeschnitten ist, als Unterlage. Die Wärmezufuhr wird grossentheils durch den am Boden des Siedegefäßes angebrachten Platindraht *s* vermittelt, welcher die untere Asbestplatte berührt; in Folge dessen entwickeln sich die Dampfblasen in der kochenden Flüssigkeit an seinem oberen Ende, müssen wegen des Füllmaterials in Schlangenlinien die darüberstehende Flüssigkeit passiren und haben so die genügende Zeit, sich mit derselben in das dem äusseren Drucke und der Concentration der Lösung entsprechende Temperaturgleichgewicht zu setzen. Nachdem die Temperatur bis auf wenige tausendstel Grad constant geworden ist, wird der

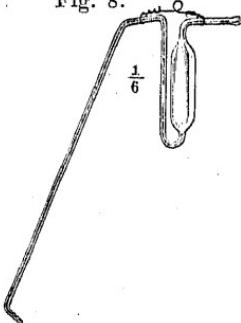
zu lösende Körper in gewogenen Quantitäten durch den Tubus *C* eingeführt, und zwar feste Körper in Gestalt gröserer Stücke oder in Pastillenform, flüssige mittelst der bezeichneten Pipette (Fig. 8).

Ein zu schwaches oder zu lebhaftes Sieden wird daran erkannt, dass die Siedetemperatur dauernd um  $\frac{1}{100}$  Grade und mehr schwankt; 30 bis 60 Minuten nach Beginn des Anheizens bewegen sich bei passender Flammenregulirung diese Schwankungen gewöhnlich innerhalb der zulässigen Grenzen.

Neuerdings hat der gleiche Autor<sup>1)</sup> eine Abänderung des obigen Apparates beschrieben, welche letzteren einerseits für höher siedende Lösungsmittel brauchbar macht, andererseits ein Arbeiten mit weit geringeren Mengen zu lösender Substanz ge-

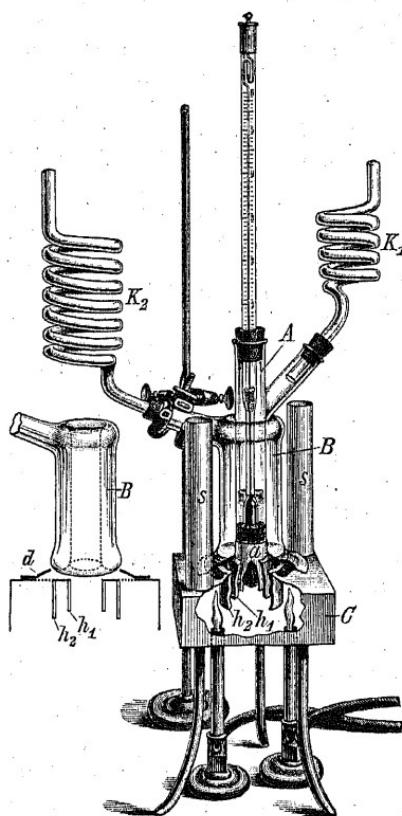
<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 8, S. 223 (1891).

Fig. 8.



stattet. Das 2,5 cm weite Siedegefäß *A* (Fig. 9) ist am Boden mit eingeschmolzenem Platindraht versehen und erhält eine 3 bis 4 cm hohe Füllung von Glaskügelchen; mittelst eines Korkes wird das Thermometer eingesetzt. Das Siedegefäß ist vom (besonders gezeichneten) Dampfmantel *B* umgeben, worin etwa 20 ccm Lösungsmittel sich befinden; zwischen Siedegefäß und Mantel liegt eine unten vorstehende Rolle Asbest *a* und beide sind mit Rückflussküller *K<sub>1</sub>* und *K<sub>2</sub>* versehen, die bei leicht flüssigen Substanzen durch Wasserküller ersetzt werden können. Der Heizkasten *C* ist aus Asbestpappe durch Verkleben mit Wasserglas hergestellt.

Fig. 9.



Man heizt gewöhnlich nur den Dampfmantel mittelst zweier Brenner; wo die Flammen auf die Heizfläche treffen, befinden sich mit Drahtnetz und Asbestpapier beklebte, sichelförmige Ausschnitte, die ihrerseits vom Rande *d* eines Asbestschälchens überwölbt werden. Die Ringe *h<sub>1</sub>* und *h<sub>2</sub>* sollen das Siedegefäß vor direkter Flammenwirkung schützen; *ss* sind Abzugsröhren aus Asbestpapier für die Flammengase.

Nötigenfalls heizt man ausserdem noch das Siedegefäß selber durch eine kleine Sparflamme, welche es jedoch nicht unmittelbar berührt; doch ist gewöhnlich die vom Dampfmantel zugeführte Wärme ausreichend, um auch die innere Flüssigkeit in

Nernst, Siedepunkt.

volles Sieden zu bringen. Die zu lösende Substanz wird während des Siedens durch den seitlichen Tubus in das Siedegefäß eingeführt. Bei beiden Apparaten wird wenige Minuten nach dem Einbringen der Substanz die Temperatur wieder constant; gewöhnlich macht man durch successives Einbringen eine ganze Reihe Bestimmungen, die sich auf verschiedene Concentrationen der gelösten Substanz beziehen. Die oben zur Berechnung des Molekulargewichts mitgetheilten Formeln sind nur anwendbar, wenn die gelöste Substanz sich nicht merklich an der Verdampfung betheiligt, eine Bedingung, die nach den bisherigen Erfahrungen in der Regel genügend genau erfüllt ist, wenn der Siedepunkt der gelösten Substanz mehr als  $140^{\circ}$  über dem des Lösungsmittels liegt.

Was schliesslich den Fall anlangt, dass der in verdünnter Lösung befindliche Stoff an der Verdampfung theilnimmt, so hat die neuere Theorie der Lösungen auch hierüber Auskunft geben können. Nachdem Planck<sup>1)</sup> die Theorie der Dampfspannungen von Lösungen flüchtiger Stoffe unter gewissen beschränkenden Voraussetzungen gegeben hat, wurde sie ganz allgemein von Nernst<sup>2)</sup> behandelt, was auf Grund der folgenden Sätze möglich ist:

1. Der Partialdruck einer gelösten Substanz in dem gesättigten Dampfe der Lösung ist ihrer Concentration in der Lösung proportional, wenn sie in den beiden betrachteten Zuständen, als Dampf und als gelöster Stoff, gleiche Molekulargrösse besitzt (van't Hoff).

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe, die nicht chemisch auf einander wirken, ist der Partialdruck jedes einzelnen ebenso gross, als ob er allein zugegen wäre.

3. Besitzt die zum Lösungsmittel gefügte Substanz in den beiden betrachteten Zuständen verschiedenen Molekulargrundzustand, so gilt Satz 1 für jede beliebig herausgegriffene Molekulargattung.

Der Satz von Henry, wonach sich ein Gas proportional seinem Drucke löst, gilt also nur, wenn mit der Verdampfung keine Änderung des Molekulargrundzustandes verbunden ist; er gilt also z. B. für Aetherdampf, der sich in Chloroform, nicht aber für Essigsäuredampf, der sich in siedendem Benzol löst, weil

---

<sup>1)</sup> M. Planck, Zeitschr. phys. Chem. 2, S. 405 (1888). —

<sup>2)</sup> Nernst, Ebend. 8, S. 110 (1891); dessen Lehrbuch der theoretischen Chemie, S. 388 ff. Stuttgart 1893.

die Auflösung im zweiten Falle eine Änderung des Molekularzustandes, nämlich Bildung von Doppelmolekülen im Gefolge hat.

Auf Grund der obigen Sätze, deren Richtigkeit sich durch thermodynamische Betrachtungen nachweisen und deren Folgerungen sich experimentell scharf prüfen liessen, hat Nernst die Theorie des Siedeapparates auch für den Fall entwickelt, dass der gelöste Stoff flüchtig ist; es ergab sich, dass dieser Apparat nicht nur auch unter solchen Umständen sichere Auskunft über den Molekularzustand gelöster Stoffe zu liefern, sondern ausserdem gleichzeitig zur Kenntniß des Absorptionscoefficienten, welcher dem Dampfe des gelösten Stoffes dem Lösungsmittel gegenüber zukommt, zu führen im Stande ist. Wenn nämlich zwischen Concentration der gelösten flüchtigen Substanz und der von ihr erzeugten Siedepunktsänderung, die sowohl positiv als auch negativ sein kann, Proportionalität besteht, so ist damit erwiesen, dass die gelöste Substanz als solche den gleichen Molekularzustand besitzt, wie als Gas; ist letzteres nicht der Fall, so finden sofort die eclatantesten Abweichungen von einfacher Proportionalität statt. Zusatz von Essigsäure zu siedendem Benzol bringt z. B. anfänglich ein Sinken, hierauf ein Steigen des Siedepunktes hervor; dem entsprechend ist der Molekularzustand der in Benzol gelösten und der dampfförmigen Essigsäure ein sehr verschiedener, indem sie unter den Versuchsbedingungen in Lösung vorwiegend aus Doppelmolekülen, im Dampfzustande aber in Folge fortgeschrittenner Dissociation grossentheils aus normalen Molekülen besteht.

Eine Theorie der Siedepunktsänderungen, welche Gemische zweier mischbarer Lösungsmittel durch Zusatz dritter Substanzen erfahren, ist von Nernst<sup>1)</sup> kürzlich entwickelt und von Roloff<sup>2)</sup> in einigen Fällen experimentell bestätigt worden.

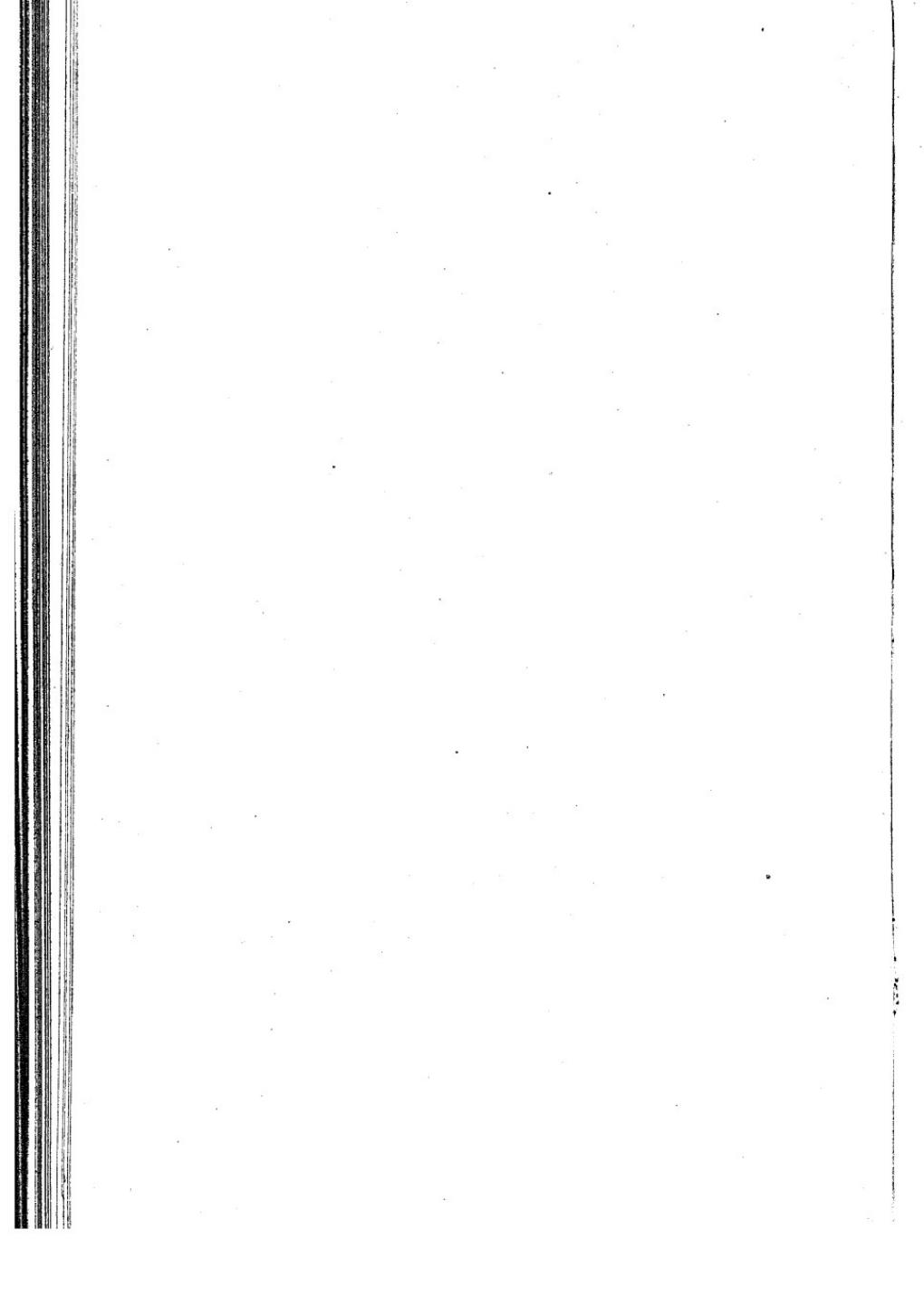
---

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 11, S. 1 (1892). — <sup>2)</sup> M. Roloff, Ebend. 11, S. 7 (1892).



## B. SCHMELZPUNKT.

---



## 1. Allgemeines über Schmelzpunkt.

Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper durch Zuführung von Wärme in den flüssigen Aggregatzustand übergeht oder geschmolzen wird. Entzieht man umgekehrt einer Flüssigkeit Wärme, so beginnt dieselbe bei einer bestimmten Temperatur den festen Aggregatzustand anzunehmen, sie erstarrt oder gefriert; die Temperatur, bei der dies eintritt, heißt Erstarrungspunkt oder Gefrierpunkt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei jeder chemisch einheitlichen, krystallisirbaren Substanz Schmelzpunkt und Gefrierpunkt (bei gleichem äusseren Druck) identisch sind und einer und derselben, scharf bestimmbaren Temperatur entsprechen; bei mechanischen Gemengen, wo häufig dem eigentlichen Schmelzen ein Weichwerden des Körpers vorhergeht, herrührend von einer theilweisen Verflüssigung, und wo nicht immer die beiden Temperaturpunkte zusammenfallen, liegen demgemäss die Verhältnisse wesentlich complicirter und es soll daher zunächst auf das Schmelzen und Gefrieren einheitlicher Substanzen eingegangen werden.

Für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand, welcher ebenso wie derjenige aus dem flüssigen in den gasförmigen als ein in vieler Hinsicht sprungweiser und unstetiger anzusehen ist, sind vornämlich hier wie dort zwei Umstände charakteristisch, nämlich erstens eine Änderung der Dichte und zweitens eine Änderung des Energieinhaltes. Das Schmelzen eines Körpers ist nämlich einerseits mit einer häufig beträchtlichen Volumänderung verbunden; andererseits bedarf es einer bedeutenden Zufuhr von Wärme, um den Uebergang zu bewerkstelligen, der sogenannten „latenten Schmelzwärme“.

Beide Merkmale können dann auch zur experimentellen Bestimmung des Schmelzpunktes Verwendung finden, doch basiren die angewendeten Methoden fast ausschliesslich auf dem grossen Wärmeverbrauche bei der Verflüssigung eines festen

Körpers. Man verfährt in der Weise, dass man ein Thermometer mit der feingepulverten Substanz umgibt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt; in Folge der latenten Schmelzwärme bleibt das Thermometer, besonders bei geeignetem Umrühren, längere Zeit, bis nämlich Alles geschmolzen ist, bei einer bestimmten und genau messbaren Temperatur stehen, welche dem Schmelzpunkte entspricht. Auf diese Weise können, besonders bei Verwendung grosser Substanzmengen, sehr genaue Zahlen erhalten werden, wie ja auch der Nullpunkt der Thermometerscala mit Hinblick auf die grosse Genauigkeit gewählt worden ist, mit welcher der Schmelzpunkt des Eises nach obiger Methode sich bestimmen lässt.

Eine zweite Methode, welche ebenfalls grosse Sicherheit der Bestimmung bietet, gleichzeitig aber die Anwendung erheblich geringerer Substanzmengen (10 bis 20 g) ermöglicht, beruht auf der Erscheinung der Unterkühlung oder Ueberschmelzung. Während nämlich ein fester Körper bei seiner Schmelztemperatur unter allen Umständen flüssige Form annimmt, verzögert sich der umgekehrte Uebergang häufig in auffallender Weise, und es bedarf eines äusseren Anlasses, damit die flüssige Substanz den ihrer Temperatur entsprechenden festen Zustand annimmt. Es ist wohl von Fahrenheit zunächst beobachtet worden, dass man Wasser weit unter  $0^{\circ}$ , den Schmelzpunkt des Eises, abkühlen kann, ohne dass Gefrieren eintritt. Fahrenheit hatte Regenwasser in einer Glaskugel während des Kochens luftleer eingeschlossen und fand dasselbe bei  $-10^{\circ}$  noch flüssig. Als die Spitze der zugeschmolzenen Röhre abgebrochen wurde, so dass Luft hinzutrat, wurde der flüssige Inhalt der Kugel plötzlich von Eiskristallen durchschlossen. Aehnliche Erscheinungen sind dann später in grosser Zahl beobachtet worden und es hat sich herausgestellt, dass alle Flüssigkeiten obiges Phänomen in mehr oder minder ausgesprochener Weise deutlich zeigen, wie ja überhaupt derartige „labile Zustände“ eine grosse Rolle spielen und sich überall wiederfinden. Das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit kann auf verschiedene Weise eingeleitet werden, wie durch plötzliches Hinzutreten von Luft bei obigem Versuche, durch heftige Erschütterung, Reiben mit einem Glasstab an den Wänden des Gefäßes u. dergl. Die hier beobachteten Erscheinungen sind vollkommen denen bei übersättigten Lösungen analog, und ebenso wie dort das Ausfallen der festen Substanz am sichersten durch Hinzuthun einer Spur derselben

erzielt wird, so tritt Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit unfehlbar ein, wenn man einen Krystall derselben hineinwirft. Mit dem Ausscheiden der festen Substanz, d. h. dem theilweisen Gefrieren, ist nun eine der Menge der letzteren und ihrer Schmelzwärme entsprechende Wärmeentwickelung verbunden, welche ein sofortiges Ansteigen der Temperatur bis zum Schmelzpunkte zur Folge hat, und zwar findet diese Einstellung der Temperatur mit grosser Präcision und Sicherheit statt, so dass man auf diesem Wege zu einer genauen Kenntniss jener gelangen kann.

Sowohl die Methoden des Schmelzens wie des Erstarren-lassen gröserer Mengen Substanz liefern bis auf hundertstel

Fig. 10. Grade übereinstimmende Zahlen und müsset nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Landolt<sup>1)</sup> über die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmungen als die einzigen bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führen. Nichtsdestoweniger wird man *in praxi* weitaus am häufigsten, wenn man entweder wegen der doch nicht vollkommenen Reinheit der Substanz auf die äusserste Genauigkeit verzichtet, oder aber nicht über hinreichende Mengen verfügt, um nach obigen Methoden operiren zu können, sich des bekannten einfachen Verfahrens bedienen, welches darin besteht, dass man ein Capillarröhrchen, in welchem die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und beide in ein gemeinsames Bad von Wasser, Oel, Paraffin oder Schwefelsäure taucht. Die Temperatur, die das Thermometer in dem Augenblicke anzeigt, in welchem die im festen Zustande undurchsichtige Masse eben durchsichtig zu werden beginnt, wird als der Schmelzpunkt notirt. In klarem Bade und bei günstiger Beleuchtung ist der Moment der Faränderung in der Regel scharf zu erkennen, doch sind zuweilen, wenn die Substanz schon vor dem eigentlichen Schmelzen durchscheinende Beschaffenheit annimmt, Beobachtungsfehler von mehreren Graden möglich. In diesem Falle mag das Herabgleiten der schmelzenden Substanz nach einem tiefer gelegenen Theile des Capillarröhrchens als Anzeichen

<sup>1)</sup> Landolt, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 349 (1889).

der beginnenden Verflüssigung dienen; deutlicher wird dieser Moment bei einer von Piccard<sup>1)</sup> vorgeschlagenen einfachen Vorrichtung, die in Fig. 10 (a. v. S.) abgebildet ist, dem Auge sichtbar gemacht. Die Substanz befindet sich bei *a* am Boden eines U-förmigen Rohres, dessen rechtes Ende in eine feine, oben offene Capillare ausläuft, während das linke bedeutend weiteres Lumen besitzt und nach Beschicken mit ein wenig der zu prüfenden Substanz oben ausgezogen und abgeschmolzen wird; letztere war vor dem Verschliessen des linken Rohres bei *a* festgeschmolzen, so dass schliesslich das Luftvolum *b* hermetisch abgeschlossen ist. Wird das Ganze nun in das Heizbad getaucht, so wächst mit steigender Temperatur der Druck der in *b* abgespeirten Luft, und im Augenblicke des Schmelzens wird die Substanz in die Capillare hinaufgeschnellt. Sollte sich, was übrigens selten vorkommt, diese beim Erstarren so stark conthiren, dass sie den Raum *b* nicht luftdicht abschliesst, so kann die Dichtung durch einen Tropfen Quecksilber *c* leicht vollständig gemacht werden. Einfacher noch kann die Substanz vorher in der Mitte einer beiderseitig offenen Capillarröhre festgeschmolzen werden und später der Augenblick der Verflüssigung daran erkannt werden, dass der hydrostatische Druck der Heißflüssigkeit die Substanz in die Höhe schiebt. Es sind bei diesem Verfahren, den oben erwähnten Untersuchungen Landolt's zufolge, Fehler bis zu einem halben Grade schwer zu vermeiden; meist, namentlich bei Anwendung zu enger Capillaren, fallen die Resultate zu hoch aus. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass zur Erzielung brauchbarer Werthe die Erwärmung genügend langsam vollzogen, durch stetes Umrühren die Temperatur des Bades gleichförmig erhalten und letzteres in genügender Grösse (nicht unter 150 bis 200 com Inhalt) gewählt werden muss. Von Anschütz und Schultz<sup>2)</sup> ist ein zu Schmelzpunktsbestimmungen geeignetes Luftbad beschrieben worden.

Eine Modification der Methode Piccard's hat neuerdings Potilitzin<sup>3)</sup>, speciell bei Schmelzpunktsbestimmungen von Salzen, in Anwendung gebracht. Ein Glasrohr von etwa 5 mm Lumen und 50 bis 60 cm Länge wird an einem Ende zur Capillare

<sup>1)</sup> Piccard, Ber. 8, S. 687; vergl. auch R. Zalociecki, Chem.-Zeitung 12, S. 788 (1888); Chem. Centr. 1888, S. 991. — <sup>2)</sup> Anschütz u. Schultz, Ber. 10, S. 1800; vergl. auch Roth, ebend. 19, S. 1970. — <sup>3)</sup> Potilitzin, Chem. Centr. 1893, 1, S. 379; Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, S. 1.

ausgezogen, während das andere zuerst rechtwinkelig, dann, etwa 15 cm vom Knie, U-förmig gebogen wird und so in ein offenes Manometer ausläuft. Die Capillare wird durch Ein-tauchen in das geschmolzene Salz mit der zu untersuchenden Substanz verschlossen; das Sinken des Quecksilbers im offenen Manometer zeigt den Punkt der Verflüssigung an. Die Erwärmung geschieht in einem von einem Metallbade umgebenen Luftbade. Die Methode soll bis auf wenige Decigrade übereinstimmende Zahlen liefern. Besonders bei Anwendung undurchsichtiger Bäder (z. B. Metallbäder) wird man auf solche Methoden angewiesen sein.

Auch elektrische Vorrichtungen sind behufs Anzeigung des Momentes der Verflüssigung in Anwendung gekommen; so hat J. Löwe<sup>1)</sup> vorgeschlagen, einen Platindraht mit der geschmolzenen Substanz zu überziehen und im Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen jener Contact zwischen dem Platin und Quecksilber entsteht und dadurch ein galvanischen Strom geschlossen wird, welcher eine Klingel zum Er tönen bringt; doch liefert diese Methode sowie einige nahe liegende Abänderungen<sup>2)</sup> derselben nach Landolt nicht besonders übereinstimmende und leicht zu hohe Werthe.

Eine Vergleichung der verschiedenen Methoden, die die Anwendung sehr geringer Substanzmengen gestatten, hat C. Reinhardt<sup>3)</sup> ange stellt.

Gemische, bei denen der vollständigen Verflüssigung ein theilweises Schmelzen vorhergeht, liefern natürlich nach allen bisher besprochenen Methoden unsichere Resultate; hier hört eben der Schmelzpunkt auf, ein scharf bestimmter Punkt zu sein. Dies ist der Fall z. B. bei Fetten; zweckmäßig wird hier der Temperaturpunkt, bei dem ein in die feste Masse eingedrückter Platindraht von 1 bis 2 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser zu Boden sinkt, als Schmelzpunkt notirt und zur Charakteristik des betreffenden Fettes benutzt (Kohlmann<sup>4)</sup>).

Auf die wegen Herausragen des Thermometerfadens anzubringende Correctur ist, besonders bei höher schmelzenden Sub-

<sup>1)</sup> J. Löwe, Dingl. pol. J. 201, S. 250; Zeitschr. analyt. Chem. 11, 211. — <sup>2)</sup> C. H. Wolff, Ebend. 15, S. 472; Krüss, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, S. 33; Christomanos, Ber. 23, S. 1093. — <sup>3)</sup> C. Reinhardt, Zeitschr. analyt. Chem. 25, S. 11. — <sup>4)</sup> R. Kohlmann, Arch. Pharm. 227, S. 828 (1889); Chem. Centr. 1889, 2, S. 808.

stanzen zu achten; das Erforderliche ist hierüber bereits S. 5 bis 6 gesagt worden.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes schwer schmelzbarer Stoffe, bei denen das Quecksilberthermometer versagt, kann man sich des Luftthermometers bedienen; mehr empfiehlt sich jedoch nach dem Vorschlage von Barus<sup>1)</sup> und von Le Chatelier<sup>2)</sup> die Anwendung eines aus Platin und einer Legirung Platin-Iridium oder Platin-Rhodium combinirten Thermoelementes, dessen eine Löthstelle auf der zu messenden und dessen andere Löthstelle auf konstanter, niedriger Temperatur erhalten wird. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist das Maass der Temperatur; seine Angaben müssen durch Vergleich mit einem Luftthermometer oder einfacher durch Benutzung einer Reihe fixer Temperaturpunkte (vergl. die Tabelle am Schlusse des Buches) geachtet werden. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes umgiebt man die eine Löthstelle mit der zu untersuchenden Substanz und erhitzt sie allmälig in einer geeigneten Vorrichtung. Wenn die Substanz schmilzt, bleibt die Temperatur der Löthstelle wegen der latenten Schmelzwärme einige Zeit constant; der Punkt, wo dies geschieht, wird als Schmelzpunkt notirt. Die Ausführung dieses Verfahrens, erfordert ziemliche Uebung. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes von Metallen ist es daher vorzuziehen, das Metall als Loth zu verwenden; der Punkt, bei dem die Löthstelle eine Unterbrechung des elektrischen Contactes erleidet, ist der Schmelzpunkt des Metalls. Eingehende Anweisungen über die thermoelektrische Temperaturbestimmung, die für die Pyrometrie von hoher Bedeutung zu werden verspricht, findet man bei Barus<sup>1)</sup> und bei Holborn und Wien<sup>3)</sup>; die Vortheile dieser Methode bestehen ausser ihrer relativ grossen Genauigkeit darin, dass man wegen der geringen Ausdehnung der Löthstelle auch in Räumen kleinster Dimensionen Temperaturmessungen ausführen kann, und dass aus dem gleichen Grunde die Löthstelle sehr schnell die Temperatur der Umgebung annimmt. Natürlich setzt die Methode andererseits eine gewisse Uebung in der Ausführung elektrischer Messungen voraus.

Der Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand ist bisweilen, wie schon Réaumur 1726 bekannt war, mit einer

1) C. Barus, Die physikalische Behandlung und Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892. — 2) Le Chatelier, Journ. de phys. 6, p. 23 (1887). — 3) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 47, S. 107 (1892).

Volumverminderung (Wasser, Wismuth, Gusseisen), in der Regel jedoch mit einer Volumzunahme verbunden. Welches Verhalten eine Substanz zeigt, lässt sich qualitativ in den meisten Fällen aus der Form der Oberfläche der erstarrten Substanz entscheiden; einer convexen Oberfläche entspricht eine Zunahme, einer concaven eine Abnahme des Volums beim Erstarren. Häufig kann man die Frage einfach durch die Beobachtung entscheiden, ob der feste Körper auf seinem geschmolzenen Producte schwimmt oder nicht, doch muss man bei einem geringen Dichteunterschied der Substanz in fester und flüssiger Form sich vor Täuschungen hüten, welche in Folge der durch die Erwärmung hervorgerufenen Convectionsströme im Inneren der Flüssigkeit veranlasst werden können. Quantitative Messungen über die Volumänderung beim Schmelzen sind mit besonderer Genauigkeit am Wasser angestellt und haben zu dem Resultate geführt, dass 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  1,0001 und 1 g Eis von  $0^{\circ}$  1,0908 ccm einnimmt. Diese, wie man sieht, recht bedeutende Volumänderung ist in sinnreicher Weise von Bunsen bei Construction seines Eascalorimeters zur Verwendung gelangt. Ferner sind von Kopp<sup>1)</sup> mittelst eines dilatometrischen Apparates die Volumvergrösserungen folgender Substanzen beim Schmelzen gemessen worden:

	Volumzunahme	Schmelzpunkt
Phosphor . . . . .	0,0343	44°
Schwefelkristalle von Gирgenti	0,0500	115°
Wachs . . . . .	0,00423	64°
Stearinsäure . . . . .	0,1100	70°
Stearin . . . . .	0,0496	60°
Krystallisirtes Chlorcalcium $(CaCl_2 + 6 H_2O)$ . . . . .	0,0965	29°
Natriumphosphat $(Na_2HPO_3 + 12 H_2O)$ . . . . .	0,0509	35°
Unterschwefligsaures Natron $(Na_2S_2O_3 + 5 H_2O)$ . . . . .	0,0510	45°
Rose'sches Metall. . . . .	0,0155	95° bis 98°.

Vor und nach dem Schmelzpunkt ist in der Regel eine gleichmässige Ausdehnung mit zunehmender Temperatur zu beobachten; es kommen den Substanzen im festen und flüssigen Zustande im Allgemeinen verschiedene thermische Ausdehnungscoefficienten zu. Das Verhalten einiger organischer Verbin-

<sup>1)</sup> Kopp, Ann. Chem. 93, S. 129.

dungen ist mit grosser Genauigkeit von O. Pettersson<sup>1)</sup>, welcher für Ameisensäure und Essigsäure die Contraction beim Erstarren zu 12,33 und 12,58 Proc., also nahe gleich, ermittelte, und das Verhalten der Metalle mit theilweise widersprechenden Resultaten von Nies und Winkelmann<sup>2)</sup> sowie von E. Wiedemann<sup>3)</sup> untersucht worden. Während nämlich die Ersteren nach auf der Schwimmethode basirenden Versuchen zu dem Resultate gelangen, dass Zinn, Zink, Wismuth (um etwa 3 Proc.), Antimon, Kupfer, Eisen, vermutlich auch Blei und Cadmium sich beim Erstarren ausdehnen, constatirte E. Wiedemann mittelst dilatometrischer Methode, dass Wismuth allerdings obiges Verhalten zeigt, dass aber Zinn, Schnellloth und wahrscheinlich auch Blei beim Schmelzen geringere Dichte annehmen.

Schliesslich sei noch die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck kurz besprochen; in ähnlicher Weise nämlich, wie bei gegebener Temperatur ein Stoff nur bei einem bestimmten äusseren Drucke im flüssigen und gasförmigen Zustande coexistiren kann, ist ein fester Stoff mit seinem geschmolzenen Producte nur bei ganz bestimmten zusammengehörigen Werthen des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht. Quantitativ finden wir den Unterschied, dass während der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur so wenig mit dem äusseren Drucke variiert, dass man für praktische Zwecke fast immer von dieser Veränderlichkeit absehen kann und lange Zeit sie nicht beachtete.

Mit Hülfe einer einfachen thermodynamischen Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprocesses ist von J. Thomson<sup>4)</sup> und R. Clausius<sup>5)</sup> gefunden worden, dass die Erhöhung des Schmelzpunktes  $dT$ , welche einer Steigerung des äusseren Druckes um  $dp$  entspricht, durch die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Er}$$

gegeben ist. Darin bedeuten  $T$  die absolute Temperatur des Schmelzpunktes,  $r$  die Schmelzwärme,  $\tau$  das Volumen der Massen-

---

<sup>1)</sup> Pettersson, J. pr. Chem. [2] 24, S. 129, 293. — <sup>2)</sup> Nies u. Winkelmann, Ann. Phys. [2] 13, S. 43; 18, S. 364. — <sup>3)</sup> E. Wiedemann, Ebend. 17, S. 576; 20, S. 228. — <sup>4)</sup> J. Thomson, Phil. Mag. [3] 37, S. 123 (1850). — <sup>5)</sup> Clausius, Mechan. Wärmetheorie S. 173 (1876)

einheit der festen und  $\sigma$  das Volumen der Masseneinheit der flüssigen Substanz,  $E$  das mechanische Aequivalent der Wärme-einheit; die Formel ist, wie leicht zu sehen, der S. 8 erwähnten Verdampfungsformel durchaus analog. Einer Erhöhung des Druckes entspricht ein positiver Werth von  $dT$ , d. h. ein Steigen des Schmelzpunktes, wenn  $\sigma > \tau$ , d. h. wenn der Uebergang in den flüssigen Aggregatzustand mit einer Volumzunahme verbunden ist, dagegen ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn der betrachtete Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eise der Fall ist.

Führt man für Wasser die Rechnung durch, so ist  $T = 273^0$ ,  $E = 42\,440$ ,  $\tau = 79,6$ ,  $\sigma = 1,090$  und  $\rho = 1,000$  zu setzen, indem man als Temperaturmaass den Celsiusgrad, als Längenmaass das Centimeter und als Gewichtseinheit das Gramm wählt. Reducirt man schliesslich die mechanische Druckeinheit auf das conventionelle Maass des Druckes, die Atmosphäre, so ist die rechte Seite der Gleichung noch mit 1033,3 zu multipliciren und es wird

$$\frac{dT}{dp} = -0,00752^0,$$

d. h. einer Steigerung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre entspricht ein Sinken des Gefrierpunktes um 0,00752 $^0$ . Die experimentelle Prüfung obiger Gleichung lieferte ein durchaus befriedigendes Resultat. William Thomson<sup>1)</sup> constatirte, dass bei einer Erhöhung des äusseren Druckes auf 8,1 und 16,8 Atmosphären die Temperatur des schmelzenden Eises auf  $-0,059^0$  und  $-0,129^0$  sank, während sich nach obiger Formel  $-0,061^0$  und  $-0,126^0$  berechnet. Später brachte Mousson<sup>2)</sup> durch Anwendung ungeheuren Druckes es dahin, Eis bei  $-18^0$  zu verflüssigen, doch konnte der Druck, bei welchem dies eintrat, nicht bestimmt werden.

Dass umgekehrt bei Substanzen, welche mit Volumvermehrung schmelzen, der Schmelzpunkt durch Anwendung äusseren Druckes gesteigert werden kann, ist von Bunsen bereits 1857 am Wallrath und Paraffin und von Hopkins am Wachs, Schwefel und Stearin gezeigt worden. So fand Bunsen

---

<sup>1)</sup> Thomson, Phil. Mag. [3] 37, S. 123. — <sup>2)</sup> Pettersson, J. pr. Chem. [2] 24, S. 129, 293.

beim Wallrath		beim Paraffin	
Druck	Erstarrungspunkt	Druck	Erstarrungspunkt
1 Atm.	47,7	1 Atm.	46,3
29 "	48,3	85 "	48,9
96 "	49,7	100 "	49,9
141 "	50,5		
156 "	50,9		

Wenn hier auch der Einfluss des Druckes nicht unerheblich grösser ist, wie beim Wasser, so ändert doch in allen Fällen eine Vermehrung des Druckes um mehrere Atmosphären die Schmelztemperatur nur in relativ unbedeutendem Maasse. Trotzdem man daher streng genommen bei der Definition des Schmelzpunktes die Angabe des Druckes (also etwa den einer Atmosphäre) beizufügen hat, auf den sich jener bezieht, so braucht doch bei der experimentellen Ermittelung desselben auf die relativ geringen Schwankungen des gewöhnlichen Luftdruckes in keiner Weise Rücksicht genommen zu werden.

In neuerer Zeit ist die Thomson-Clausius'sche Formel wiederholt<sup>1)</sup> experimentell geprüft und stets auf das glänzendste bestätigt gefunden worden.

## 2. Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

Die verschiedenen Stoffe, Verbindungen wie Elemente, zeigen in ihrer Schmelztemperatur die grössten Verschiedenheiten; neben Körpern, welche bisher jedem Versuche, sie zu verflüssigen, bei den höchsten erreichbaren Temperaturen erfolgreich widerstanden haben (Kohlenstoff, Titan u. s. w.), finden wir solche, die auch bei den niedrigsten Wärmegraden nicht in den festen Zustand sich haben überführen lassen. Der Schmelzpunkt ist eine jedem einheitlichen festen Körper charakteristische Grösse; es entsteht also die Frage, welche Beziehungen den Schmelzpunkt mit der Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften verbinden, eine Frage jedoch, die bisher nur in wenig zureichendem Maasse Beantwortung hat finden können.

<sup>1)</sup> Batelli, Atti del R. Inst. Ven. [3] 1886, 3; L. E. O. de Visser, Dissertation, Utrecht 1892; Damien, Compt. rend. 112, p. 785 u. A. (1891).

Eine bemerkenswerthe, auf diesem Gebiete erkannte Gesetzmässigkeit ist der von Carnelley<sup>1)</sup> aufgefundene Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Schmelzpunkt der Elemente; hiernach ist letzterer, wie ja bekanntlich so viele andere Eigenschaften, im Grossen und Ganzen eine periodische Function des Atomgewichtes. Aus folgender Tabelle (S. 98) kann die Aenderung des Schmelzpunktes in absoluter Zählung (von — 273° an) mit zunehmendem Atomgewicht ersehen werden; es sind darin die Elemente nebst ihren Schmelzpunkten nach dem von Lothar Meyer und Mendelejew in die Wissenschaft eingeführten Schema geordnet. n. g. bedeutet: nicht geschmolzen; s. h.: sehr hoch; s. n.: sehr niedrig; üb.: über; u.: unter; h. a.: höher als; n. a.: niedriger als; ferner beim Phosphor r.: roth, f.: farblos.

Trägt man sich die Atomgewichte als Abscissen und die Schmelzpunkte als Coordinaten graphisch auf, so erhält man eine wellenförmige Curve, deren Maximum von den Elementen der vierten und fünften Verticalreihe gebildet werden. Bekanntlich zeigt die Curve der Atomvolumina einen ähnlichen Verlauf, und der Vergleich beider Curven ergiebt, dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumencurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben. Beim Vergleich der in einer Verticalreihe stehenden, eine natürliche Familie bildenden Elemente ergiebt sich, dass in den meisten dieser Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt zunimmt; doch zeigen die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, ferner die Gruppe der Schwermetalle Zn, Cd, Hg, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba das entgegengesetzte Verhalten, wie überhaupt alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten immer nur im Grossen und Ganzen Gültigkeit besitzen.

Anzeichen ähnlicher Regelmässigkeiten finden sich nach Carnelley<sup>2)</sup> auch bei den gleichnamigen Verbindungen der

---

<sup>1)</sup> Carnelley, Phil. Mag. [5] 8, p. 315; vergl. auch L. Meyer, Moderne Theorien d. Chem. S. 146 (1883). — <sup>2)</sup> Ders., Ebend. 13, p. 112 u. 180; 18, p. 1.

Schmelzpunkt der Elemente.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 70?			C n. g. Si s. h.	N. s. u. P	O s. n. S	F s. n. Cl	
Li 453	Be üb. 1270	B s. h. Al		r. 528.	338	198	
Na 369	Mg 1023	898	s. h.	f. 317	Cr üb. 2270	Mn 2170	
K 335	Ca h. a. Sr.	Sc ?	Ga 303	Ti n. g. —	Üb. 773 Nb n. g. As	Fe 2080	Co 2070
Ca 1355	Zn 691	Y ?	In 449	Zr h. a. Si Sn 503	Mo s. h. Sb 710	Ni 1870	
Rb 311	Sr h. a. Ba	Cd ?	La üb. 710 u. 1273	Di Ce —	Te 725 —	Ru 2070	Pd 2270
Ag 1241	Cd 593	In 449	—	—	—	1775	
Cs ?	Ba 748	La üb. 710 u. 1273	Di Ce —	—	—	—	—
—	—	Yb ?	—	—	Ta n. g. Bi	Os 2770	Ir 2223
—	—	Tl 563	—	—	Pb 598 542	Pt 2050	—
Au 1345	Hg 233	—	—	Th ?	U —	—	—
					s. h.		

Elemente, besonders den Chloriden, Bromiden und Jodiden, vor; es liessen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Wenn in einer Reihe binärer, normaler Verbindungen eins der Elemente allen gemeinsam ist, dann sind die Schmelzpunkte periodische Functionen des Atomgewichts des anderen Elementes.

2. Der Einfluss des Halogens wächst mit der Anzahl seiner Atome in der Verbindung.

3. In einer normalen Halogenverbindung wächst der Einfluss eines jeden Elementes mit seinem eigenen Atomgewicht und fällt mit dem Atomgewichte des anderen.

Wie bei allen physikalischen Eigenschaften dürfte eine Untersuchung der organischen Verbindungen auch bezüglich ihres Schmelzpunkts theils wegen der Reichhaltigkeit des Materials, besonders aber wegen ihres ausgesprochen regelmässigen und einfachen Verhaltens, am ehesten Aussicht auf Erfolg bieten; freilich ist man zur Zeit von der Erkenntniss der Beziehungen, welche den Schmelzpunkt einer organischen Verbindung mit ihrer Zusammensetzung und Constitution verknüpfen, noch ziemlich weit entfernt. Eine auffallende Regelmässigkeit ist von v. Baeyer<sup>1)</sup> bei dem Vergleiche homologer Reihen constatirt worden.

#### Reihe der Fettsäuren.

Normale C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	16,7°	Schmelzpunkt
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> . . . . .		erstarrt bei — 21°	nicht
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> . . . . .		0°	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> . . . . .		erstarrt bei — 16°	nicht
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> . . . . .		— 2°	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> . . . . .		— 10,5°	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	16°	
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	12°	
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	30°	
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	62°	
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	59,9°	
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	+	69,2°	

#### Bernsteinsäurereihe.

Normale Bernsteinsäure C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	180°	Schmelzpunkt
Normale Brenzweinsäure C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	97°	

<sup>1)</sup> v. Baeyer, Ber. 10, S. 1286.

Adipinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	148°	Schmelzpunkt
α-Pimelinsäure	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	103°	
Korksäure	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	140°	
Azelainsäure	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	106°	
Sebacinsäure	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	127°	
Brassylysäure	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .	108°	

Ausnahmslos hat in beiden Reihen das Glied mit einer unpaaren Anzahl von C-Atomen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das um ein C-Atom reichere. Bei der Bernstein-säure fällt mit steigendem Molekulargewicht der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen und steigt bei den Säuren mit paaren Kohlenstoffzahlen, und zwar so, dass die beiden Reihen einem gemeinsamen mittleren Werthe zuzustreben scheinen.

Nach Nory<sup>4)</sup> steigt in der homologen Reihe der Benzoylcgoninester der Schmelzpunkt vom Methylderivat zur Aethyl-verbindung und fällt dann zum Propyl- und zum Isobutylester wieder.

Von Schmelzpunktsregelmässigkeiten isomerer Verbindungen sei zunächst erwähnt, dass die Paraverbindungen der aromatischen Reihe in der Regel höher schmelzen, als die entsprechenden Meta- und Orthoverbindungen:

	Para-Verb.	Meta-Verb.	Ortho-Verb.
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	129°	40°	—
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	89°	unter — 26°	— 1°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrJ . . . . .	56°	flüssig	flüssig
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> J . NO <sub>2</sub> . . . .	171°	34°	49°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub> . . . .	125°	56°	41°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . . .	54°	16°	unter — 20°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br . NH <sub>2</sub> . . . .	63°	18°	31°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> .COOH . . .	238°	141°	147°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClCOOH . . . .	236°	152°	137°

Doch trifft diese Schmelzpunktsregelmässigkeit nicht immer zu, z. B. nicht bei den Amiden der substituirten Benzolsulfo-

1) Nory, Pharm. J. Transact. [3] 18, p. 233.

säuren (vergl. unten), auch nicht bei den Isomeren der Toluolsulfonamide, welche Claësson und Wallin<sup>1)</sup> untersucht haben. Nach der Angabe dieser Forscher schmilzt die Paraverbindung bei 136°, die Metaverbindung bei 107 bis 108°, die Orthoverbindung bei 153 bis 154°.

Von einer allgemein geltenden Regelmässigkeit kann also nicht die Rede sein. Es sei hier darauf verwiesen, dass die Siedepunkte der isomeren aromatischen Biderivate gerade die entgegengesetzte Regelmässigkeit zeigen. Wie früher (vergl. S. 44) gezeigt wurde, sieden nämlich Orthoderivate höher als Metaverbindungen, diese wieder höher als Paraderivate.

Nach Carnelley<sup>2)</sup> liegt bei isomeren Verbindungen der Schmelzpunkt um so höher, je grösser die Zahl der Seitenketten im Molekül ist. Bei seiner Untersuchung der isomeren Pyroweinsäuren constatirte Markownikoff<sup>3)</sup> im Sinne obiger Regel die Thatsache, dass der Schmelzpunkt dieser Isomeren um so höher liegt, je mehr die Structur von der normalen abweicht, d. h. je mehr Seitenketten sich aus der normalen Kette gebildet haben, wie folgende Tabelle zeigt:

	Schmelzp.
Normale Säure $= \text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \text{COOH} \end{matrix}$	97°
Gewöhnl. Pyroweinsäure $= \text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	112°
$\alpha$ -Isopyroweinsäure $= \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	111°
$\beta$ -Isopyroweinsäure $= [\text{CH}_3]_2 \cdot \text{C}(\text{COOH})_2$	170°

Es sei auch hier wieder bemerkt, dass im Gegensatze hierzu der Siedepunkt isomerer Verbindungen fällt, je mehr Methylgruppen im Molekül vorhanden sind (vergl. S. 41).

Bei den stellungsisomeren Verbindungen der Naphtalinreihe wurden folgende Regelmässigkeiten festgestellt.

Nach Lellmann und Remy<sup>4)</sup> schmelzen die  $\beta$ -Derivate der Naphtalinreihe im Allgemeinen höher, als die entsprechenden  $\alpha$ -Verbindungen. Diese Regelmässigkeit findet z. B. bei folgenden Verbindungen statt:

<sup>1)</sup> Claësson und Wallin, Ber. 12, S. 1848. — <sup>2)</sup> Carnelley, Phil. Mag. [5] 13, p. 112 (1882). — <sup>3)</sup> Markownikoff, Lieb. Ann. 182, S. 340. — <sup>4)</sup> Lellmann und Remy, Ber. 19, S. 236 (1886).

	Schmelzp.
$\alpha$ -Nitronaphthalin . . . . .	$56^0$
$\beta$ -Nitronaphthalin . . . . .	$79^0$
$\alpha$ -Naphtol . . . . .	$94^0$
$\beta$ -Naphtol . . . . .	$122^0$
$\alpha$ -Naphtylamin . . . . .	$50^0$
$\beta$ -Naphtylamin . . . . .	$111^0$ .

Diejenigen Dichlornaphthaline, welche ein Chloratom in der  $\alpha$ -Stellung haben, schmelzen um so höher, je weiter das zweite Chloratom vom ersten im Moleköl entfernt ist:

	Schmelzp.
$\alpha_1\beta_2$ Dichlornaphthalin . . . . .	$35-36^0$
$\alpha_1\beta_3$ " . . . . .	$48^0$
$\alpha_1\alpha_4$ " . . . . .	$67-68^0$
$\alpha_1\alpha_5$ " . . . . .	$107^0$
$\alpha_1\beta_6$ " . . . . .	$118^0$ .

Bei Betrachtung der Schmelzpunkte vom Halogen substitutionsproducte finden wir ähnliche Regelmässigkeiten wie bei den Siedepunkten. Wie oben (vergl. S. 48) dargelegt wurde, wird der Siedepunkt einer Halogenverbindung, wenn das Halogenatom durch ein Halogenatom mit dem nächst höheren Atomgewicht ersetzt wird, um  $22$  bis  $30^0$  erhöht.

Nach Petersen<sup>1)</sup> pflegen die Bromverbindungen höher zu schmelzen, als gleichgelagerte Chlorverbindungen, und Nitroverbindungen wieder höher, als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen.

Lenz<sup>2)</sup> stellt die Schmelzpunkte der Chloride und Amide von halogen substituirten Benzolsulfonsäuren, soweit dieselben bekannt sind, zusammen:

#### Chloride:

substituiren	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Verbin- dung { Para-	$36^0$	$53^0$	$75^0$	$86$ bis $87^0$
Meta-	—	ölförmig	ölförmig	—
Ortho-	—	$28,5^0$	$51^0$	$51^0$

<sup>1)</sup> Petersen, Ber. 7, S. 59. — <sup>2)</sup> Lenz; Ber. 12, S. 582.

A m i d e :

substituirend	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Verbin- dung  Para-	123°	143 bis 144°	160 bis 161°	183°
	—	148°	153°	—
	—	188°	186°	170°

Aus dieser Zusammenstellung folgert Lenz:

„Während also Regelmässigkeiten in der Orthoreihe nicht zu constatiren sind, und die Verbindungen der Metareihe bisher nicht genügend untersucht sind, haben meine Untersuchungen eine solche bei den Amiden und Chloriden der Parareihe der halogensubstituirten Benzolsulfonsäuren erkennen lassen. Die Schmelztemperaturen steigen mit zunehmendem Molekulargewicht und zwar bei den Amiden für die nächst schwereren Halogenatome immer um fast genau 20°. Weniger regelmässig steigen die Schmelzpunkte der Chloride, doch scheinen die hier vorhandenen Beobachtungen noch nicht endgültig maassgebend.“

Die hier angegebenen Daten beweisen andererseits auch wiederum, dass nicht immer die Paraderivate höher schmelzen, wie die Ortho- und Metaverbindungen.

Erwähnt seien hier noch einige Schmelzpunktsregelmässigkeiten, welche sich bei den Nitroderivaten und denen daraus dargestellten Azo-Azoxo-Hydrazo- und Amidoverbindungen des Benzols und den entsprechenden Diphenylaminbasen zeigen. Nach Schultz<sup>1)</sup> soll mit der Sauerstoffentziehung der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen steigen, während die Hydrazoverbindungen wieder niedriger schmelzen, als die Azo- und Azoxoverbindungen (ausgenommen Hydrazobenzol). Die Amidoderivate zeigen wieder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die entsprechenden Nitrokörper, während die Diphenylaminbasen wiederum höher schmelzen. Zum Beweise stellt Schultz folgende Tabelle auf, in welcher im Allgemeinen die Schmelzpunkte die erwähnten Regelmässigkeiten zeigen:

<sup>1)</sup> Schultz, Liebig's Annalen 207, S. 362.

	Nitro- körper	Azoxy- körper	Azokörper	Hydrazo- körper	Amido- körper	Diphenyl- aminbase
Benzol . . . . .	8°	37°	68°	131°	8°	122°
m-Chlorbenzol .	45°	97°	101°	94°	flüssig	167°
p-Chlorbenzol .	83°	156°	183°	122°	71°	?
m-Brombenzol .	56°	112°	126°	109°	19°	152°
p-Brombenzol .	127°	175°	205°	130°	64°	?
m-Jodbenzol . .	56°	?	150°	90°	25°	?
p-Jodbenzol . . .	172°	200°	237°	über 100°	60°	?
o-Toluol . . . .	flüssig	?	55°	?	flüssig	112°
p-Toluol . . . .	54°	70°	145°	124°	45°	103°
o-Phenetol . . . .	flüssig	102°	131°	89°	flüssig	117°

Ueber die Änderung des Schmelzpunktes bei der Ueberführung einer Fettsäure in die entsprechenden Ketone, Oxime, Alkohole und Acetate handelt eine Untersuchung von Kipping<sup>1)</sup>, die nebenstehende Zusammenstellung liefert ( $n$  = Anzahl Kohlenstoffatome des Alküls).

Was zunächst den Fall, dass  $n$  ungerade ist, anlangt, so steigt der Schmelzpunkt in der Reihe der Ketone mit abnehmenden Differenzen zwischen je zwei aufeinander folgenden Gliedern; ihr Schmelzpunkt liegt ferner 16 bis 26° höher als der der entsprechenden Säure.

Die Oxime schmelzen erheblich niedriger, die Alkohole höher, als die entsprechenden Ketone. Einführung einer Acetylgruppe in den Alkohol erniedrigt den Schmelzpunkt um 35 bis 41°. Bei der Heptyl- und Nonylgruppe finden sich analoge Regelmässigkeiten.

Wie man sieht, sind wir noch weit von dem Besitze einer Theorie entfernt, welche aus der Constitution einer Verbindung ihren Schmelzpunkt wenigstens annähernd vorherzusagen gestattet; die grosse Bedeutung, welche eine derartige Theorie für die Arbeit des Organikers gewinnen würde, leuchtet ein. Wenn aber auch bei anderen physikalischen Eigenschaften (wie

1) Kipping, Chem. Soc. J. 63, pag. 465 (1893).

*n ungerade Zahl.*

n	Gruppe	Säure	Keton	Oxim	Alkohol	Acetat
		$C_n H_{2n+1}$ .COOH	$(C_n H_{2n+1})_2 CO$	$(C_n H_{2n+1})_2 C$ .NOH	$(C_n H_{2n+1})_2$ CHOH	$(C_n H_{2n+1})_2$ CH.O.CO.CH <sub>3</sub>
5	Capron . . .	— 1,5 <sup>0</sup>	14,6 <sup>0</sup>	—	—	—
7	Capryl . . .	+ 16,5 <sup>0</sup>	40,5 <sup>0</sup>	19,5—20 <sup>0</sup>	49,5—50 <sup>0</sup>	—
9	Caprin . . .	31,8—31,4	58 <sup>0</sup>	—	—	—
11	Laurin . . .	43,6 <sup>0</sup>	69 <sup>0</sup>	39—40 <sup>0</sup>	75—76 <sup>0</sup>	34—35 <sup>0</sup>
13	Myristin . . .	53,8 <sup>0</sup>	76—77 <sup>0</sup>	47—48 <sup>0</sup>	80,5—81,5 <sup>0</sup>	45—45,5 <sup>0</sup>
15	Palmitin . . .	62 <sup>0</sup>	82—83 <sup>0</sup>	57—58 <sup>0</sup>	84—85 <sup>0</sup>	47—49 <sup>0</sup>
17	Stearin . . .	69,2 <sup>0</sup>	88 <sup>0</sup>	63 <sup>0</sup>	—	—

*n gerade Zahl.*

6	Heptyl . . .	— 10,5 <sup>0</sup>	30,5 <sup>0</sup>	—	41—42 <sup>0</sup>
8	Nonyl . . .	+ 12,5 <sup>0</sup>	50,5 <sup>0</sup>	11—12 <sup>0</sup>	60,5—61 <sup>0</sup>

Dichte, Lichtbrechung u. dergl.) die Erkenntniss der zwischen ihnen und der Constitution organischer Verbindungen obwalten den Beziehungen erheblich weiter gediehen ist als beim Schmelzpunkt, so erscheint doch andererseits keine andere stoffliche Constante, als gerade diese, in solchem Maasse geeignet, zur Charakterisirung eines chemisch definirten Körpers zu dienen. Die leichte und sichere Bestimmbarkeit des Schmelzpunktes, seine ungemeine Empfindlichkeit gegen fremde Beimischungen, sowie der glückliche Umstand, dass fremde Beimischungen ihn immer in demselben Sinne beeinflussen, schliesslich die Grösse seiner Variationen, selbst bei nur geringfügigen Aenderungen in der Zusammensetzung der Stoffe, weisen ihm in der That unter den physikalischen Constanten einen ganz hervorragenden Platz zu.

Uebrigens darf ein Punkt, der für die oben besprochenen Fragen von hoher Bedeutung ist, nicht übersehen werden, wonach den Schmelzpunkten bisweilen und vielleicht häufiger, als man denkt, eine gewisse Zufälligkeit anhaftet. Viele feste Stoffe haben bekanntlich die Fähigkeit, in mehreren Modificationen existenzfähig zu sein, die verschiedene physikalische Eigenschaften und speciell auch oft sehr verschiedene Schmelzpunkte besitzen. Gerade bei organischen Verbindungen ist dieser Fall häufig und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass die Allotropie (Polymorphie) eine ganz allgemeine Erscheinung ist, d. h. dass jeder feste Stoff in verschiedenen Modificationen auftreten kann, wenn nur die äusseren Bedingungen des Druckes und der Temperatur entsprechend gewählt werden. Ist diese Vermuthung richtig, so müsste beim Vergleich der Schmelzpunkte die Vorfrage entschieden werden, welche Modificationen die vergleichbaren sind, und es wäre nicht ausgeschlossen, dass manche Ausnahmen der bisher erkannten Schmelzpunktsregelmässigkeiten nur scheinbare und durch das Auftreten neuer Modificationen veranlasste sind.

Bekanntlich sind die verschiedenen Modificationen ungleich stabil; man bezeichnet eine Modification stabiler als eine zweite, wenn letztere von selbst, d. h. ohne Zufuhr äusserer Arbeit, in jene überzugehen im Stande ist. Die Thermodynamik verlangt, dass von zwei Modificationen einer gleichen Substanz die stabilere einen höheren Schmelzpunkt besitzt; der Beweis dieses interessanten Satzes ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass unterhalb des Schmelzpunktes die verflüssigte Substanz weniger stabil ist als die feste, weil die Erstarrung

hier von selbst erfolgen kann; beim Schmelzpunkt selber sind geschmolzene und feste Substanz consistent, d. h. von gleicher Stabilität. Es muss also beim Schmelzpunkt der weniger stabilen Modification der Schmelzfluss selber ebenfalls weniger stabil als die stabilere Modification sein, d. h. der Schmelzpunkt der letzteren muss höher liegen, wie es obiger Satz besagt [vergl. hierzu Meyerhoffer<sup>1)</sup>]. Rother Phosphor z. B. besitzt eine kleinere Dampfspannung als gewöhnlicher und ist daher die stabilere Modification, wie ja in der That letzterer bei gewöhnlicher Temperatur sich allmählich von selbst, wenn auch langsam, in ersteren verwandelt; dem entsprechend liegt der Schmelzpunkt des gelben Phosphors viel niedriger als der des rothen.

Schliesslich sei noch einer Beziehung gedacht, die zwischen Schmelzpunkt und Löslichkeit besteht. Wenn man eine feste Substanz in Berührung mit einem Lösungsmittel bringt, so stellt sich ein Sättigungsgleichgewicht her; erhitzt man bis zum Schmelzpunkte des festen Körpers, so findet entweder Schichtenbildung oder unbegrenzte Löslichkeit statt, letzteres in dem Falle, dass der Schmelzfluss des festen Körpers und das Lösungsmittel zwei Flüssigkeiten von unbegrenzter Mischbarkeit bilden. Für diesen zweiten Fall ergiebt sich für eine Reihe von Lösungsmitteln der Satz, dass bei gleicher Temperatur die Löslichkeit chemisch nahestehender Substanzen um so grösser ist, je niedriger ihr Schmelzpunkt liegt, wenn man die Concentration der gesättigten Lösung als das Verhältniss der gelösten Moleküle zur insgesammt vorhandenen definiert<sup>2)</sup>. Es ergab sich sogar quantitativ in einzelnen Fällen die Löslichkeit fester Körper in gleichen Abständen von ihrem Schmelzpunkte gleich gross, gleichgültig, welches die Natur des Lösungsmittels (Benzol, Aether, Chloroform u. s. w.) war. Für in Wasser gelöste Salze, ferner für Alkohol als Lösungsmittel, versagt die Regel häufig gänzlich oder wird wenigstens ungenau, was möglicher Weise durch eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels verursacht wird.

---

<sup>1)</sup> Meyerhoffer, Die Phasenregel und ihre Anwendungen, S. 16 (Leipzig 1893). — <sup>2)</sup> Carnelley und A. Thomson, Chem. News 58, pag. 22; Chem. Soc. J. 53, p. 782 (1888); Étard, Compt. rend. 115, p. 950, und besonders Iwan Schröder, Zeitschr. physik. Chem. 11, S. 449 (1893); vergl. hierzu jedoch Chem. Centr. 1893, 2, S. 7.

### 3. Schmelzpunkt von Gemischen.

Die Erforschung der Gesetze, welche das Erstarren von flüssigen Gemischen beherrschen, sind deshalb von hervorragender Wichtigkeit auch für die Praxis, weil eine vielbenutzte Trennungsmethode, nämlich die der „fractionirten Krystallisation“, auf dem theilweisen Erstarren von Gemischen beruht. Die Theorie dieser Erscheinung lässt sich noch keineswegs so vollständig entwickeln, wie die der fractionirten Destillation, auch bedarf es hier noch sehr der weiteren experimentellen Durcharbeitung. Immerhin sind gewisse Grundprincipien bereits als sichergestellt anzusehen, die im Folgenden auseinander gesetzt werden sollen.

Beim Erstarrungspunkt flüssiger Gemische muss ebenso, wie beim Gleichgewicht zweier gegenseitig gesättigter Lösungen, der vom flüssigen und vom festen Bestandtheile ausgesandte Dampf gleiche Dichte und Zusammensetzung besitzen; anderenfalls wäre eine Coexistenz von Flüssigkeit und ausgeschiedenem Bestandtheil nicht möglich. Letztere kann nun entweder homogen sein, d. h. aus einer einzigen Componente des Gemisches oder aus einer isomorphen Mischung mehrerer Componenten bestehen, oder aber es findet eine Absonderung von verschiedenen festen Körpern statt; so kann z. B. eine wässrige Lösung beim Krystallisiren entweder Eis, Salz oder ein Hydrat u. s. w. absondern; es können aber auch mehrere dieser festen Körper gleichzeitig ausfallen. Hierin liegt eine gewisse Complication gegenüber der Verdampfung; dort ist das ausgeschiedene Gas natürlich immer homogen.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall, dass aus dem Gemische eine Componente in reinem Zustande auffriert; hier lässt sich der einfache Satz ableiten, dass der Erstarrungspunkt eines solchen Gemisches stets niedriger, als derjenige der abgeschiedenen Substanz in reinem Zustande liegt.

Der Beweis dieses fundamentalen Satzes ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass, wie wir S. 65 sahen, der Dampfdruck einer Substanz im Gemische stets kleiner ist, als im reinen Zustande; der Schmelzpunkt als der Schnittpunkt der Dampfspannungskurve von fester und flüssiger Substanz (vergl. auch S. 115) wird dementsprechend stets herabgedrückt.

Beispiele für obigen Satz lassen sich zahlreich anführen; Salzlösungen gefrieren (d. h. sondern Eis ab) stets bei niedriger Temperatur als reines Wasser; andererseits sondern sie festes Salz stets bei niedriger Temperatur als bei dem Schmelzpunkte des Salzes ab und man kann daher das Krystallisiren eines gelösten Salzes als ein Ausfrieren desselben bezeichnen, wobei sein Schmelzpunkt durch die Gegenwart des Wassers stark heruntergedrückt ist. Phenol verflüssigt sich bekanntlich bei Gegenwart von Wasser weit unterhalb seines Schmelzpunktes (42°); auch diese Erscheinung ist einfach als Erniedrigung seines Schmelzpunktes in Folge Aufnahme von Wasser zu deuten. Ferner ist die Leichtflüssigkeit der Metallegirungen eine bekannte und in der Technik vielfach verwertete, hierher gehörige Erscheinung, kohlenstoffreiches Eisen schmilzt niedriger als kohlenstoffärmeres und besonders sind die Legirungen von Rose, Wood, Lipowitz u. A. eclatante Beispiele dafür, wie stark im Gemenge die Componenten gegenseitig ihren Schmelzpunkt erniedrigt haben. Ebenfalls sind Gemische von Salzen, von Fettsäuren u. dergl., durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichnet. Besonders letzterer Fall ist ausführlich von Heintz<sup>1)</sup> untersucht worden.

Im folgenden Abschnitte werden wir sehen, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes verdünnter Lösungen von sehr einfachen Gesetzen beherrscht wird.

Wesentlich anders liegt die Sache, wenn aus einem Gemische eine isomorphe Mischung oder eine chemische Verbindung nach molekularen Verhältnissen (Hydrat, Doppelsalz, Substanz mit Krystallalkohol, Krystallbenzol u. dergl.) ausfriert; dann kann je nach Umständen der Schmelzpunkt niedriger oder höher liegen, als derjenige der Componenten des Gemisches. So erhöht z. B. Zusatz von  $\beta$ -Naphtol zu Naphtalin den Schmelzpunkt des letzteren und dementsprechend friert hier nicht reines Naphtalin aus, in welchem Falle nothwendig eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfolgen müsste, sondern ein isomorphes Gemisch („reste Lösung“) beider Componenten<sup>2)</sup>. Es ist bemerkenswerth, dass unter den genannten Bedingungen der Schmelzpunkt einer Flüssigkeit durch Zusatz fremder Substanz, ähnlich wie der Siedepunkt, je nach Umständen, erhöht oder erniedrigt werden kann. Aenderst mit successive wachsendem Zusatze die ausgeschiedene

---

<sup>1)</sup> Heintz, Pogg. Ann. 92, S. 588. — <sup>2)</sup> van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 388; van Bijlert, ebend. 8, S. 343 (1891).

feste Lösung continuirlich ihre Zusammensetzung, so wird eine in ununterbrochenem Zuge von dem Gefrierpunkte der einen reinen zum Gefrierpunkte der anderen reinen Substanz verlaufende Curve die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung des Gemisches darstellen; allein dieser Fall scheint zu den Seltenheiten zu gehören, weil in Folge plötzlichen Wechsels der Natur der ausgeschiedenen Substanz, indem an Stelle der einen festen die andere feste Componente, an Stelle einer festen eine andere feste Lösung, oder schliesslich neue molekulare Verbindungen der beiden Componenten, z. B. neue Hydrate, zum Ausfallen gelangen, jene Curve plötzliche Richtungsänderungen erhält; Beispiele hierzu findet man in den Beobachtungen von Vignon<sup>1)</sup> und Miolati<sup>2)</sup>.

In einem Falle stiess man bisher auf die Erscheinung, dass die Zusammensetzung der ausgefrorenen Substanz continuirlich mit derjenigen der flüssigen Mischung variirte, dass also der Gefrierpunkt der letzteren in stetiger Curve, d. h. ohne plötzlichen Richtungswechsel, mit ihrer Zusammensetzung sich änderte, nämlich bei Gemischen isomorpher und gleichzeitig chemisch nahe verwandter Stoffe. Und zwar fand Küster<sup>3)</sup>, der diesen Fall zuerst beobachtete, sehr einfache Verhältnisse: der Schmelzpunkt ist hier aus der Zusammensetzung nach der einfachen Mischungsregel berechenbar. Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und gefundenen Schmelzpunkt eines solchen Gemisches ist besser, wenn man mit Molekularprozenten der Componenten (Anzahl Moleküle auf 100 Moleküle des Gemisches) anstatt mit Gewichtsprozenten rechnet. Nothwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Regel ist, dass der Schmelzfluss die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie der Krystall; experimentell entscheidet man diese Frage am einfachsten durch die Beobachtung, ob der Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches von der Menge des ausgefrorenen Bestandtheiles unabhängig ist oder nicht, ob also die Temperatur während der Erstarrung sich ändert oder nicht; nur im ersten Falle ändert das Gemisch während der Erstarrung seine Zusammensetzung nicht. In den Fällen, wo das flüssige und das ausgeschiedene feste Ge-

---

<sup>1)</sup> L. Vignon, Bull. soc. chim. [3] 7, p. 387 u. 656. — <sup>2)</sup> Miolati, Zeitschr. physikal. Chem. 9, S. 649 (1892). — <sup>3)</sup> F. W. Küster, Ebend. 5, S. 601; 8, S. 577.

mischi merklich verschiedene Zusammensetzung besassen, traten auch merkliche Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der einfachen Mischungsregel berechneten Schmelzpunkten auf. Besonders schön zeigten Gemische von Hexachlor- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -R-penten ( $C_5 Cl_6 O$ ) und Pentachlormonobrom- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -R-penten ( $C_5 Cl_5 Br O$ ) obiges Verhalten, wie folgender Auszug aus Küster's Zahlen zeigt:

Moleküle $C_5 Cl_5 Br O$ unter 100 Mol. der Mischung	Gefrierpunkt	
	Beob.	Ber.
0,00	87,50	—
5,29	87,99	88,04
8,65	88,30	88,38
25,32	89,85	90,09
42,26	91,61	91,81
71,33	94,59	94,78
90,45	96,67	96,74
98,00	97,49	97,50
100,00	97,71	—

Häufig scheiden sich aber, wie schon erwähnt, mehrere feste Stoffe gleichzeitig aus dem erstarrenden Gemische aus; auch über die Lage des Erstarrungspunktes in solchen Fällen lässt sich zur Zeit nichts Sichereres aussagen, die Erfahrung spricht dafür, dass er sowohl unterhalb wie oberhalb des Schmelzpunktes der Componenten liegen kann. Im Allgemeinen wird in Folge der Abscheidung die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Änderung muss immer in dem Sinne erfolgen, mag die Beschaffenheit des ausfrierenden festen Theiles sein, wie sie wolle, dass der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt. Dieser einleuchtende Satz ist ein Analogon zu dem, das der Siedepunkt eines Gemisches während der Destillation zeigt (S. 70). Fractioniert man nun ein Gemisch zweier Substanzen durch wiederholtes Ausfrieren, so kommt man schliesslich zu einer Flüssigkeit von niedrigstem Gefrierpunkt; bringt man sie zum Gefrieren, so muss die ausgeschiedene, feste Substanz gleiche

Zusammensetzung wie die zurückbleibende haben, denn anderenfalls würde man ja zu einer Flüssigkeit von noch niedrigerem Gefrierpunkte gelangen; die Flüssigkeit erstarrt also bei constant bleibender Temperatur. Umgekehrt besitzt natürlich auch die feste Substanz einen constanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen, Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz — Guthrie<sup>1)</sup>, der diese Verhältnisse klar gestellt hat, nennt sie „eutektische Mischung“ bzw. „Legirung“ — verflüssigt sich oder gefriert wie eine chemisch einheitliche und ist den S. 70 angeführten Gemischen von constantem Siedepunkte vergleichbar; zur Annahme, dass diese Gemische chemische Verbindungen bilden, liegt auch hier weder ein Grund vor, noch wird sie durch die Erfahrung bestätigt.

So fand Guthrie, dass ein Gemisch von 46,86 Proc. Bleinitrat und 53,14 Proc. Kaliumnitrat bei 207° erstarrt und dass man bei Aenderung des Mengenverhältnisses stets zu Gemischen mit höher liegendem Erstarrungspunkte gelangt. Folgende Tabelle enthält einige eutektische Wismuthlegirungen, die *p* Proc. des mit Wismuth legirten Metalls enthalten:

	<i>p</i>	<i>t</i>
Blei . . . . .	44,42	122,7°
Zinn . . . . .	53,30	133°
Cadmium . . . . .	40,81	144°
Zink . . . . .	7,15	248°

Man kann in der gleichen Weise, d. h. durch wiederholtes Ausfrieren des Schmelzflusses, auch zu eutektischen Gemischen von mehr als zwei Componenten gelangen; so schmilzt das Gemisch

Bi 47,75, Pb 18,39, Cd 13,31, Sn 20,00 Proc.

bei 71° und bildet so, von Amalgamen und Legirungen mit Alkalimetallen abgesehen, die am niedrigsten schmelzende Legirung unter allen bisher bekannten.

Ein wichtiges Beispiel eutektischer Gemische bilden die sogenannten „Kryohydrate“; kühlt man eine Salzlösung ab, so wird sie zunächst Eis abscheiden und sich daher concentriren und bei immer stärkerer Abkühlung muss man zu einem Punkte gelangen, wo die Salzlösung bis zur Sättigung concentrirt ist; hier wird sich demgemäß ein mechanisches Gemisch von Eis und Salz

<sup>1)</sup> Guthrie, Phil. Mag. [5] 17, p. 462 (1884).

absondern und zwar in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind: Dieser Temperaturpunkt ist also der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Curve der Gefrierpunktserniedrigung und in diesem Punkte erstarrt die Lösung vollständig bei constant bleibender Temperatur, sie besitzt, wie eine einheitliche Substanz, einen fixen Gefrierpunkt. Fälschlich hat man sie früher auch als eine solche angesprochen und als „Kryohydrat“ bezeichnet.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz erstarrt, ist gleichzeitig diejenige der tiefsten Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Salz erzeugen kann; so liefert nach Guthrie<sup>1)</sup> Eis und NaCl — 22°, Eis und NaJ — 30°; die Temperatur der Abscheidung des Kryohydrats wird offenbar um so niedriger liegen, je stärker das Salz den Gefrierpunkt erniedrigt und je löslicher es in Wasser ist. Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker hinuntergedrückt; die Temperatur eines Gemisches von Eis, Salmiak und Natronalsalpeter sinkt z. B., wie Mazotto<sup>2)</sup> fand, der die Verhältnisse eingehend untersuchte, bis auf — 31,5°.

Wahrscheinlich besteht bei den auf dem angegebenen Wege zu erhaltenen eutektischen Gemischen der abgeschiedene Bestandtheil stets aus einem mechanischen Gemische zweier oder mehrerer verschieden fester Stoffe; allein es giebt, wie schon oben erwähnt, auch flüssige Gemische, die bei constant bleibender Temperatur zu einem einzigen homogenen Stoffe (Mischkrystall, Hydrat oder dergleichen) erstarren. Aendert man die Zusammensetzung solcher Gemische, so wird im Gegensatze zu den eutektischen (= leicht schmelzbaren) Gemischen, der Gefrierpunkt erniedrigt, d. h. jene bilden Gemische von maximalem Gefrierpunkte, so dass man sie passend im Gegensatze zu diesen als „dystektische“ (= schwer schmelzbare) Gemische bezeichnen könnte. So erstarrt nach Roozeboom<sup>3)</sup> ein Gemisch von der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$  bei constant bleibender Temperatur (37°) zum festen Hydrat; ändert

<sup>1)</sup> Guthrie, Phil. Mag. 16, p. 446; 2, p. 211; 6, p. 35 u. 105. — <sup>2)</sup> Mazotto, Beibl. 15, S. 323. — <sup>3)</sup> Roozeboom, Zeitschr. physikal. Chem. 10, S. 477.

man das Mengenverhältniss, gleichviel in welchem Sinne, sei es durch Hinzufügen von  $\text{FeCl}_3$ , sei es von  $\text{H}_2\text{O}$ , so resultiren in beiden Fällen Gemische von niedrarem Erstarrungspunkte.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist vorauszusehen, dass die verschiedenen Gattungen von Mischungen, die wir oben kennen gelernt haben, auch bei ihrem allmälichen Erstarren charakteristische Unterschiede aufweisen müssen. Ein „eutektisches“ sowohl wie ein „dystektisches Gemisch“ erstarrt wie eine reine Substanz bei einem bestimmten constant bleibenden Temperaturpunkte. Im Falle, dass die Zusammensetzung der austierenden Substanz continuirlich sich ändert mit derjenigen der zurückbleibenden flüssigen, wird beim Erkalten der Flüssigkeit die Temperatur verlangsamt sinken, sobald die Ausscheidung beginnt und die latente Schmelzwärme ins Spiel kommt; diese Verlangsamung erreicht ihr Ende, nachdem innerhalb eines längeren oder kürzeren Temperaturintervalles continuirlich das Ganze erstarrt ist. Im Falle, wo jene Bedingung nicht erfüllbar ist, sondern wo beim Erkalten zweimal oder noch öfter plötzlich neue Substanzen zur Ausscheidung gelangen, wird die Temperatur entsprechend oft verlangsamt sinken, eine von Rudberg schon 1830 beobachtete Erscheinung („mehrfacher Schmelzpunkt“). Uebrigens kann der Gang der Abkühlung durch Ueberkaltungserscheinungen, sowie durch nachherige allmäßige allotrope Umwandlung der festen Ausscheidungen erheblich beeinflusst werden<sup>1)</sup>.

Schliesslich sei noch eines Unterschiedes zwischen mechanischen Gemengen fester Körper und einheitlicher Substanz bezüglich ihres Verhaltens beim Schmelzen gedacht. Eine einheitliche Substanz schmilzt stets bei ihrem Schmelzpunkte und es ist nicht möglich, sie auch nur eine kurze Zeit oberhalb desselben im festen Aggregatzustande zu erhalten. Anders bei Gemengen; man kann sehr fein gepulverte und vermengte Gemische zweier Metalle längere Zeit oberhalb des Schmelzpunktes erhalten, welcher der Legirung in den angewandten Mengenverhältnissen entspricht. Im Gegensatze zu homogenen festen Körpern findet also bei Gemengen fester Stoffe kein Zusammenfallen von Schmelzpunkt und Gefrierpunkt statt.

Wohl aber ist bisweilen bei mechanischen Gemengen eine Verflüssigung auch bei Temperaturen zu erzielen, die unter-

---

<sup>1)</sup> Vergl. darüber Ostwald, Lehrb. d. allgemein Chem. 2. Aufl., I, S. 1023 (1891).

halb des niedrigst schmelzenden liegen. Erhitzt man bei etwa  $200^{\circ}$  ein Gemisch von Zinn und Blei, so findet nach einigen Stunden Verflüssigung statt, trotzdem die Metalle einzeln erst bei  $230^{\circ}$  bzw.  $325^{\circ}$  schmelzen; mischt man 1 Thl. Cadmium, 1 Thl. Zinn, 2 Thle. Blei, 4 Thle. Wismuth (Legirung von Wood) und erhitzt unter Anwendung schwachen Druckes im Wasserbade, so beobachtet man nach einigen Stunden oder Tagen Verflüssigung, trotzdem sämmtliche Componenten oberhalb  $200^{\circ}$  schmelzen (Hallock<sup>1)</sup>. Ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat schmilzt nach wenigen Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, trotzdem beide Componenten einzeln oberhalb  $300^{\circ}$  sich verflüssigen (Spring<sup>2)</sup>.

#### 4. Gefrierpunktsregelmässigkeiten verdünnter Lösungen; Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung.

Von Guldberg<sup>3)</sup> wurde 1870 ein sehr wichtiger Satz durch thermodynamische Betrachtungen abgeleitet, wonach für nicht allzu concentrirte Lösungen die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, der gleichzeitigen Dampfdruckerniedrigung proportional ist; es muss nämlich

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{Mr}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

sein, wenn wir unter  $p$  und  $T$  Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, unter  $p'$  und  $T'$  die entsprechenden Grössen für die Lösung, unter  $r$  die latente Schmelzwärme für ein Gramm des Lösungsmittels und unter  $R$  die Gasconstante verstehen, die den Werth 1,98 oder rund 2,0 annimmt, wenn wir die Schmelzwärme in g-cal. ausdrücken.  $M$  bedeutet das Molekulargewicht des gesättigten Dampfes. Da  $p$  von  $p'$ ,  $T$  von  $T'$  wenig verschieden sind, so kann man obige Gleichung in

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{M \cdot r}{R} \cdot \frac{t}{T^2}$$

vereinfachen, worin

$$t = T - T'$$

die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet. Die Ableitung der Gleichung setzt voraus, dass aus der Lösung das Lösungsmittel

1) Hallock, Zeitschr. physikal. Chem. 2, S. 378 (1888). —

2) Spring, Ebend. S. 536. — 3) Compt. rend. 70, p. 1349 (1870).

in reinem Zustande, nicht mit isomorphen Beimengungen sich abscheidet; ist die hinzugesetzte Substanz flüchtig, so bedeutet  $p'$  nicht den gesamten Dampfdruck der Lösung, sondern den Partialdruck des Dampfes des Lösungsmittels.

Man erkennt so, dass die S. 74 für die Dampfdruckerniedrigung abgeleiteten Resultate ohne Weiteres auf die Gefrierpunkterniedrigung zu übertragen sind; es ergeben sich so folgende Sätze:

1) Auflösung eines fremden Stoffes erniedrigt den Gefrierpunkt in allen Fällen.

2) Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Concentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Bragg), in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung aus einheitlichen (nicht im Dissociations- oder Polymerisationszustande befindlichen) Molekülen besteht (van't Hoff<sup>1</sup>).

3) Die Gefrierpunkterniedrigung  $t$ , welche Zusatz eines fremden Stoffes vom Molekulargewichte  $M$  hervorbringt, beträgt

$$t = E \frac{m}{M},$$

wenn  $m$  Gramm des fremden Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen.  $E$ , die „molekulare Gefrierpunkterniedrigung“, d. h. die Erniedrigung, welche durch Zusatz einer g-Molekel der fremden Substanz zu 100 g des Lösungsmittels würde hervorgerufen werden, variiert von Lösungsmittel zu Lösungsmittel (Raoult<sup>2</sup>).

4) Die molekulare Gefrierpunkterniedrigung eines Lösungsmittels lässt sich aus dessen Schmelztemperatur  $T$  in absoluter Zählung und der Schmelzwärme  $r$ , ausgedrückt in g-Cal. pro g-Substanz, nach der Formel

$$E = \frac{0,02 T^2}{r}$$

theoretisch berechnen (van't Hoff<sup>1</sup>).

Im Folgenden sind für eine Anzahl Lösungsmittel die molekularen Gefrierpunkterniedrigungen  $E$ , wie sie sich nach den Messungen von Raoult, Beckmann<sup>3</sup>), Eykman<sup>4</sup>) und

<sup>1)</sup> van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chem. 1, S. 48 (1887). —

<sup>2)</sup> Raoult, Ann. ch. phys. [5] 28, [6] 11. — <sup>3)</sup> Beckmann, Zeitschr. physikal. Chem. 2, S. 715. — <sup>4)</sup> Eykman, Ebend. 3, S. 113 u. 203, 4, S. 497.

Ramsay<sup>1)</sup> ergeben haben, zusammengestellt, in der zweiten Column befinden sich die nach obiger Formel berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, in der dritten die Schmelzpunkte  $T - 273^{\circ}$  in gewöhnlicher Zählung und in der vierten die Schmelzwärmen  $r$  der reinen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$E$ beobachtet	$E$ berechnet	$T - 273^{\circ}$	$r$
Wasser . . . . .	18,5	18,9	0°	79
Stickstoffdioxyd . . .	41	48-37	-10°	32-37
Ameisensäure . . . . .	27,7	28,4	8,5°	55,6
Essigsäure . . . . .	39	38,8	16,7°	43,2
Stearinsäure. . . . .	44	—	53°	—
Laurinsäure . . . . .	44	45,2	43,4°	43,7
Palmitinsäure . . . . .	44	—	59,9°	—
Caprinsäure . . . . .	47	—	27°	—
Phenylpropionsäure .	88	—	48,5°	—
Stearin . . . . .	51	—	55,6°	—
Aethyl . . . . .	62	—	46,9°	—
Aethylendibromid . .	118	119	7,9°	13
Chloralalkoholat . . .	78	—	46,2°	—
Benzol . . . . .	49	51	5,5°	30
Diphenyl . . . . .	82	84	70,2°	28,5
Diphenylmethan . . .	67	—	26°	—
Naphthalin . . . . .	71	69,4	80°	35,5
Phenol . . . . .	74	76	39°	25
p-Monobromphenol. .	107	—	63°	—
p-Kresol . . . . .	74	—	36°	—
Thymol . . . . .	83	85	48,2°	27,5
Anethol . . . . .	62	—	20,1°	—
Benzophenon . . . . .	95	—	48,1°	—

1) Ramsay, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 222.

Lösungsmittel	$E$ beobachtet	$E$ berechnet	$T - 273^{\circ}$	$r$
Urethan . . . . .	50	50	48,7 <sup>0</sup>	41
Urethylan . . . . .	44	—	50 <sup>0</sup>	—
Acetoxim . . . . .	55	—	59,4 <sup>0</sup>	—
Azobenzol . . . . .	82	83	69,1 <sup>0</sup>	29,2
Nitrobenzol . . . . .	70,7	69,5	5,3 <sup>0</sup>	22,3
p-Toluidin . . . . .	52	49	42,5 <sup>0</sup>	39
Diphenylamin . . . . .	88	98,6	50,2 <sup>0</sup>	21,3
Naphtylamin . . . . .	78	102,5	47,1 <sup>0</sup>	19,7

Die Schmelzwärmen  $r$  sind grossentheils von Berthelot und von Pettersson gemessen worden; die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und mittelst der theoretischen Formel berechneten  $E$  ist fast durchweg vorzüglich. Auch für die Erstarrungspunkte von Metallegirungen bewährt sich die obige Beziehung<sup>1).</sup>

Mit Hülfe obiger Zahlen kann man also sowohl die Erniedrigung des Gefrierpunktes berechnen, welche dieselbe durch Zusatz bekannter Mengen fremder Substanz erfährt, wie auch umgekehrt aus dem Zurückbleiben des Gefrierpunktes einer verunreinigten hinter demjenigen der reinen Substanz einen Schluss auf die Grösse der Verunreinigungen ziehen. Geringer Zusatz zu einem Stoffe drückt also den Schmelzpunkt zunächst stets herunter, gleichgültig ob der hinzugesetzte fremde Körper leicht oder schwer schmelzbar ist, und erst bei relativ grosser hinzugefügter Menge des letzteren macht sich sein Schmelzpunkt als mitbestimmender Factor geltend.

Es muss jedoch betont werden, dass die angeführten Gesetze nur unter der Voraussetzung gültig bleiben, dass beim Erstarren das Lösungsmittel rein, nicht etwa gemischt mit der hinzugesetzten Substanz, auskristallisiert, eine Voraussetzung übrigens, welche nach allen bisherigen Erfahrungen in der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle erfüllt ist. Den thermodynamischen Betrach-

<sup>1)</sup> Tammann, Zeitschr. physikal. Chem. 3, S. 441; Heycock u. Neville, Chem. Soc. J. 55, S. 666 (1889); 57, S. 376; 57, S. 656 (1890).

tungen, aus welchen sich jene Gesetze ergeben, liegt eben die Annahme zu Grunde, dass Ausfrieren des Lösungsmittels Trennung vom gelösten Stoffe ermöglicht.

Es ist aus dem Vorhergehenden bereits klar, dass man die Gefrierpunkterniedrigung verdünnter Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen verwenden kann; hierzu dient die oben erwähnte Formel

$$M = E \frac{m}{t}.$$

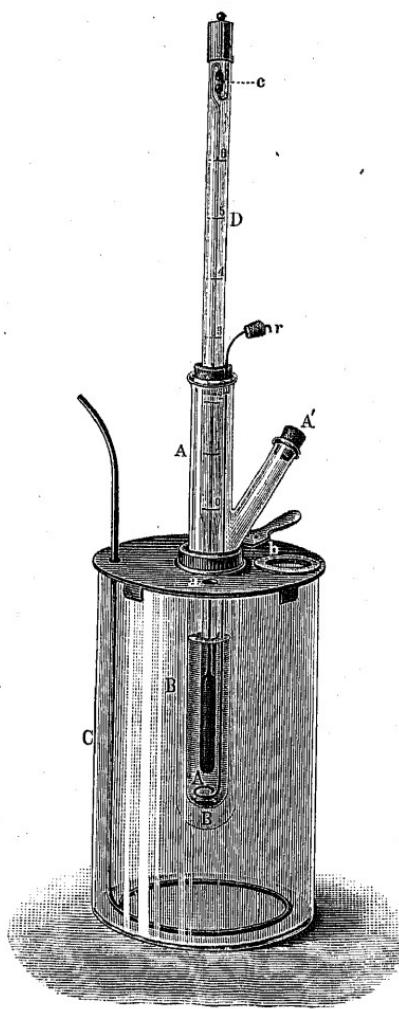
Da sich Gefrierpunkterniedrigungen leicht und mit verhältnismässig grosser Genauigkeit bestimmen lassen, so ist auf diese Weise eine handliche und sichere Methode geschaffen.

Was die experimentelle Ausführung anlangt, so sind eine grosse Anzahl, im Prinzip jedoch nur unwesentlich verschiedener Apparate angegeben worden<sup>1)</sup>; sie beruhen sämmtlich auf der Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine Lösung von bekanntem Gehalte zu gefrieren beginnt. In manchen Fällen, speciell bei concentrirten Lösungen, dürfte es wohl vortheilhafter sein, die Concentration einer Lösung zu bestimmen, die bei einer gegebenen, constant erhaltenen Temperatur mit ausgeschiedenem festen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Wir begnügen uns hier mit der Beschreibung des Apparates von Beckmann<sup>2)</sup>, der bei einfacher Handhabung grosse Genauigkeit gestattet. Das Gefäss A (Fig. 11, a. f. S.), das zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, besteht aus einem starkwandigen Stutzen. Nachdem hierin 15 bis 25 g des Lösungsmittels abgewogen oder mit einer Pipette abgemessen sind, wird der aus dickem Platin-drahte bestehende Rührer eingelassen und das Thermometer D mittelst Kork eingesetzt. Um das Probirrohr befestigt man mittelst eines übergeschobenen Korkes ein zweites weiteres B, welches als Luftmantel dient; das Ganze wird in das mit Kühlflüssigkeit versehene Batterieglas C eingesetzt, deren Temperatur man zweckmässig 2° bis 5° unter dem Gefrierpunkte des Lösungsmittels wählt.

<sup>1)</sup> Raoult, Ann. ch. phys. [6] 2, p. 93 (1884); 8, (1886); Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 334 (1892); Holleman, B. B. 21, S. 860 (1888); Auwers, ebend. S. 701; Eykman, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 497 (1889); Fabinyi, ebend. 2, S. 964 (1888); Klubow, ebend. 4, S. 10 (1889); Loomis, Ber. 26, S. 797 (1893). — <sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 638 (1888).

Die eigentliche Messung geschieht nun in der Weise, dass man zunächst das mit dem reinen Lösungsmittel beschickte

Fig. 11.



Probirrohr direct in die Kühlflüssigkeit ein- taucht und unter stetigem Umrühren das Lö- sungsmittel ein wenig untermischt, bis eine Ausscheidung sehr fein vertheilten Eises eintritt, wobei das Thermometer plötzlich bis zum Gefrier- punkte des Lösungs- mittels ansteigt; hierauf erst wird das Pro- birrohr durch Umgeben des Luftmantels vor allzurascher Wärmeab- gabe geschützt und die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels aus- geführt. Sodann wird durch den Stutzen eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Sub- stanz eingeführt und der Gefrierpunkt der Lö- sung bestimmt: durch Subtraction erhält man die stattgehabte Ernied- rigung. Obwohl man hiernach bereits im Bes- sitze aller Daten ist, um das Molekulargewicht der gelösten Sub- stanz berechnen zu können, empfiehlt es sich doch durchaus, nach successivem Ein-

führen weiterer Substanzmengen eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen, um sich zu überzeugen, ob der Substanz ein von der Concentration unabhängiges Molekulargewicht zu kommt oder ob sie sich in einem mit der Concentration variirenden Dissociationszustande befindet<sup>1)</sup>.

Bei Untersuchung von Lösungen grösserer Concentration muss die Menge des sich ausscheidenden Eises möglichst beschränkt werden, um von der durch Ausfrieren eines Theiles des Lösungsmittels hervorgebrachten Concentrationsänderung nicht zu grosse Fehler herbeiführen zu lassen, was durch einige Uebung unschwer erreicht werden kann. Zur Einbringung fester Substanz eignet sich ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr; zur Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich passend einer dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer nachgebildeten kleinen Spritzflasche. Neuerdings ist von Beckmann eine einfache Vorrichtung angegeben worden, welche auch die Untersuchung stark hygrokopischer Lösungsmittel ermöglicht<sup>2)</sup>.

Da sich mit einiger Uebung die Bestimmungen des Gefrierpunktes bis auf wenige Tausendstel Grad ausführen lassen, so empfiehlt sich durchaus die Anwendung eines direct in  $\frac{1}{100}$  Grade getheilten Thermometers. Um ein solches für ein grösseres Temperaturintervall ( $-6^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$ ) brauchbar zu machen, hat Beckmann ein Thermometer construirt, dessen Capillare in ein nach unten abgebogenes Quecksilberreservoirgefäß (siehe Fig. 11 bei c) ausläuft. Je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederm Erstarrungspunkte arbeitet, lässt man durch geeignetes Erwärmen und vorsichtiges Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von der Capillare sich abtrennen und in den unteren Theil des Reservoirs übertreten. Der Scalenwerth des Thermometers, auf den es allein ankommt, da man es nur mit Messungen von Temperaturdifferenzen zu thun hat, bleibt hierbei so gut wie ungeändert.

Als Lösungsmittel kommen vornehmlich Wasser, Eisessig und Benzol zur Verwendung.

Bei sehr grossen Verdünnungen, wo die Erniedrigungen des Gefrierpunktes nur nach Centigraden zählen, bedient man sich nach Jones<sup>3)</sup> vortheilhaft eines direct in Tausendstel Grade

---

<sup>1)</sup> Näheres darüber findet sich bei Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. — <sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 7, S. 223 (1888). — <sup>3)</sup> H. C. Jones, Ebend. 11, S. 529 (1893).

getheilten Thermometers und operirt mit grossen Mengen des Lösungsmittels; es ist so möglich, die Bestimmung, wenigstens bei verdünnten Lösungen, bis auf wenige Zehntausendstel Grade genau auszuführen.

Z u s a m m e n s t a l l u n g

einiger gut bestimmter Siedepunkte und Schmelzpunkte von Stoffen, die sich zur Herstellung von Bädern constanter Temperatur oder zur Aichung von Thermometern eignen.

S i e d e p u n k t e b ei 760 mm	S c h m e l z p u n k t e
Wasser . . . . .	100
Anilin <sup>1)</sup> . . . . .	184,1
Naphtalin <sup>1)</sup> . . . . .	217,9
Methylsalicylat <sup>1)</sup> . . . . .	223,0
Benzophenon <sup>1)</sup> . . . . .	305,8
Anthracen <sup>2)</sup> . . . . .	351
Triphenylmethan <sup>1)</sup> . . . . .	356,2
Quecksilber <sup>1)</sup> . . . . .	356,7
Anthrachinon <sup>2)</sup> . . . . .	382
Schwefel <sup>1)</sup> . . . . .	444,5
Chrysen <sup>2)</sup> . . . . .	448
Zinnchlorür <sup>3)</sup> . . . . .	606
Bromzink <sup>4)</sup> . . . . .	650
Chlorzink <sup>4)</sup> . . . . .	730
Zink <sup>5)</sup> . . . . .	730
Wasser . . . . .	0
Zinn <sup>1)</sup> . . . . .	231,7
Wismuth <sup>1)</sup> . . . . .	269,2
Cadmium <sup>1)</sup> . . . . .	320,7
Blei <sup>1)</sup> . . . . .	327,7
Zink <sup>1)</sup> . . . . .	417,6
Aluminium <sup>5)</sup> . . . . .	625
Silber <sup>6)</sup> . . . . .	968
Gold <sup>6)</sup> . . . . .	1072
Kupfer <sup>6)</sup> . . . . .	1082
Palladium <sup>5)</sup> . . . . .	1500
Platin <sup>5)</sup> . . . . .	1775
Iridium <sup>5)</sup> . . . . .	1950

Eine sehr umfangreiche Zusammenstellung findet sich bei Carnelley, Physico-chemical Constants. Melting and boiling point tables. London 1885. (352 pp.)

<sup>1)</sup> Callendar u. Griffiths, Chem. News 63, p. 1 (1891). —

<sup>2)</sup> Schweitzer, Lieb. Ann. 264, S. 193 (1891). — <sup>3)</sup> Biltz und

V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 184. — <sup>4)</sup> Freyer und

V. Meyer, Ber. 25, S. 622. — <sup>5)</sup> Violle, Compt. rend. 89, p. 702

(1879); 94, p. 720 (1882). — <sup>6)</sup> Holborn u. Wien, Wied. Ann. 47,

S. 107 (1892).

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Neues Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie und unter Mitwirkung von

Baumann, Bunsen, Fittig, Flückiger, Fresenius, Hesse, Kekulé, Kopp, Wichelhaus und anderen Gelehrten bearbeitet und redigirt von

**Dr. Hermann v. Fehling,**

weil. Professor der Chemie an der Königlich Technischen Hochschule in Stuttgart.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von

**Dr. Carl Hell,**

Professor der Chemie an der Königl. Technischen Hochschule  
in Stuttgart.

Mit Holzstichen. gr. 8. geh.

Erschienen ist: Lieferung 1 bis 75 (A bis Silicium). 1871 — 1893.  
à Lieferung 2 M. 40 J. Preis 180 M.

## Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie

unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, R. Benedikt-Wien,  
C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder u. E. Valentia-  
Wien, C. Häussermann-Stuttgart, G. Krüss-München, M. Märcker und  
L. Bühring-Halle, W. Nernst-Göttingen, F. Röhmann-Breslau.

Herausgegeben  
von

**Richard Meyer**  
Braunschweig.

I. Jahrgang. 1891. gr. 8. In Leinen geb. Preis 12 M., in Halbfranz  
geb. 13 M. 50 J.

II. Jahrgang. 1892. gr. 8. In Leinen geb. Preis 12 M., in Halbfranz  
geb. 13 M. 50 J.

## Gasometrische Methoden

von Robert Bunsen.

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 70 Holzstichen.  
8. geh. Preis 8 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Jahresbericht  
über die Fortschritte der  
**C h e m i e**

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Elsas, A. Fock, C. Hell,  
A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, A. Partheil,  
F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

**F. Fittica.**

Für 1886. In sechs Heften. gr. 8. geh. Complet. Preis 60 M.

Für 1887. In sechs Heften. gr. 8. geh. Complet. Preis 70 M.

Für 1888. In sieben Heften. gr. 8. geh. Complet. Preis 75 M.

Für 1889. 1. bis 3. Heft. gr. 8. geh. Preis 30 M.

Lehrbuch der  
**gerichtlichen Chemie.**

Mit Berücksichtigung sanitätspolizeilicher und medicinisch-  
chemischer Untersuchungen zum Gebrauche bei Vorlesungen und im  
Laboratorium bearbeitet

von **Dr. Georg Baumert**,

Chemiker des Königl. landwirthschaftlichen Institutes und Privatdocenten an der  
Universität Halle a. Saale.

Mit 30 Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 9 M.

**L ö t h r o h r b u c h.**

Anleitung zur Benutzung des sogenannten trockenen Weges bei  
chemischen Analysen.

Von **Dr. Karl Birnbaum**,

Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule  
in Karlsruhe.

Mit eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 1 M. 50 §

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Kurzes  
**Lehrbuch der organischen Chemie**

von Prof. Dr. A. Bernthsen,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Vierte Auflage, bearbeitet unter Mitwirkung von

Dr. Eduard Buchner,

Privatdozent an der Universität zu München.

8. geh. Preis 10 M., geb. 10 M. 80 §

T a b e l l e n

zur

**Berechnung gasometrischer Analysen.**

Von Robert Bunsen.

Zum Gebrauche in den Laboratorien.

gr. 8. geh. Preis 1 M.

**Die Genesis der Elemente**

von William Crookes.

Ein Vortrag, gehalten in der „Royal Institution“ zu London am  
18. Februar 1887.

In das Deutsche übertragen von Dr. Alfred Delisle.

Mit drei Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 1 M.

A n l e i t u n g

zur

**qualitativen chemischen Analyse.**

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums  
zu Wiesbaden.

Mit einem Vorwort von Justus von Liebig.

Fünfzehnte neu bearbeitete und verbesserte Auflage. Zweiter unveränderter Abdruck. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 11 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

A n l e i t u n g  
zur  
**quantitativen chemischen Analyse.**

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von  
**Dr. C. Remigius Fresenius,**

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums  
zu Wiesbaden.

Sechste neu bearbeitete und verbesserte Auflage.

Zwei Bände. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 30 M.

**Gorup-Besanez'**  
**Lehrbuch der Chemie**

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und  
für das Selbststudium.

In drei Bänden. gr. 8. geh.

**Erster Band:** Anorganische Chemie. Siebente Auflage, neu bearbeitet  
von Albrecht Rau. Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen und  
einer farbigen Spectraltafel. Preis 12 M.

**Zweiter Band:** Organische Chemie. Sechste Auflage, neu bearbeitet  
von Dr. Hermann Ost, Privatdocent der Chemie an der Universität zu  
Leipzig. Mit Holzstichen. Preis 12 M.

**Dritter Band:** Physiologische Chemie. Vierte, vollständig umge-  
arbeitete und verbesserte Auflage. Von Professor Dr. E. F. v. Gorup-  
Besanez. Mit einer Spectraltafel im Texte und drei Tafeln in Holz-  
stich, den Münchener Respirations-Apparat darstellend. Preis 19 M.

**Die Lagerung der Atome im Raume**  
von Dr. J. H. van 't Hoff.

Nach des Verfassers Broschüre „La chimie dans l'espace“ deutsch  
bearbeitet von

Dr. F. Herrmann,  
Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg.

N e b s t e i n e m V o r w o r t v o n

Dr. Joh. Wislicenus,  
Professor der Chemie an der Universität zu Würzburg.  
Mit eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 2 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Fünf Bände. Mit Holzstichen und 1 farbigen Tafel. gr. 8. geh.

Erster Band: Physikalische und theoretische Chemie. Bearbeitet von Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. H. Landolt und Prof. Dr. A. Winkelmann. Dritte, gänzlich umgearbeitete Auflage des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zamminer bearbeiteten Werkes. In 3 Abtheilungen.

Erste Abtheilung. Physikalische Lehren von Dr. A. Winkelmann, Professor der Physik an der Akademie Hohenheim. Preis 13 M.

Zweite Abtheilung. Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie von Dr. A. Horstmann, Professor an der Universität Heidelberg. Preis 13 M.

Zweiter Band: Anorganische Chemie. Neu bearbeitet von Professor Dr. A. Michaelis. Fünfte umgearbeitete Auflage. In 4 Abtheilungen. Preis 110 M.

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie.

Dritter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. Preis 17 M.

Vierter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. In 3 Abtheilungen. Preis 24 M.

Fünfter Band. Bearbeitet von Prof. Dr. E. von Meyer und Prof. Dr. A. Weddige in Leipzig und Prof. H. von Fehling in Stuttgart. In 2 Abtheilungen. Herabgesetzter Preis 16 M.

## Gasanalytische Methoden

von Dr. Walther Hempel,

Professor an der technischen Hochschule zu Dresden.

Zweite Auflage. Mit 101 eingedruckten Holzstichen. 8. geh. Preis 11 M.

## Tabellen

zur

## Reduction eines Gasvolumens

auf 0° Temperatur und 760<sup>mm</sup> Luftdruck.

Von Dr. med. Walther Hesse.

gr. 4. geh. Preis 3 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Anleitung zum Experimentiren

bei Vorlesungen über anorganische Chemie.

Zum Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie  
beim Unterricht an höheren Lehranstalten von

**Dr. Karl Heumann,**

Professor am eidgenössischen Polytechnicum zu Zürich.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 322 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 16 M.

## Ansichten über die organische Chemie.

Von Dr. J. H. van 't Hoff.

gr. 8. geh. Zwei Theile in einem Bände. Preis 16 M. 80 J

## Einleitung in die moderne Chemie.

Nach einer Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London von

**Aug. Wilh. Hofmann,**

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sechste mit der fünften übereinstimmende Auflage.

Mit 75 Holzstichen. 8. geh. Preis 5 M.

Zur

## Erinnerung an vorangegangene Freunde.

Gesammelte Gedächtnissreden von

**Aug. Wilh. v. Hofmann.**

Mit Porträtszeichnungen von Julius Ehrentraut.

Drei Bände. gr. 8. geh. Preis 20 M.

## Pyrochemische Untersuchungen

von Carl Langer und Victor Meyer,

mitgetheilt von Letzterem.

Mit 17 Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 4 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## V o r t r ä g e

über die

# Entwicklungsgeschichte der Chemie

in den letzten hundert Jahren von

**Dr. A. Ladenburg,**

o. Professor der Chemie an der Universität Kiel.

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. gr. 8. geh. Preis 6 M.

## Die Thiophengruppe

von **Dr. Victor Meyer,**

ordentl. Professor der Chemie und Director des Universitätslaboratoriums zu Göttingen.

gr. 8. geh. Preis 11 M.

## Einführung in die allgemeine Chemie und die physikalisch-chemischen Operationen.

Von **Dr. A. Michaelis,**

Professor der Chemie an der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.

Mit Holzstichen und mehreren Tafeln, zum Theil in Farbendruck.  
gr. 8. geh. Preis 6 M.

## Friedrich Mohr's

Lehrbuch

der

## chemisch-analytischen Titrilmethode.

Neu bearbeitet von

**Dr. Alexander Classen,**

Professor der Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen und Vorstand  
des anorganischen Laboratoriums.

Für Chemiker, Aerzte, Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner,  
Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc.

Siebste umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 201 Holzstichen und  
angehängten Berechnungstabellen. gr. 8. geh. Preis 20 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Muspratt's  
Theoretische, praktische und analytische  
**C h e m i e**  
in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Encyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie

von

F. Stohmann und Bruno Kerl.

**Vierte Auflage**

unter Mitwirkung von

E. Beckmann, R. Biedermann, H. Bunte, E. v. Cochenhausen,  
E. Drechsel, H. Drehschmidt, C. Engler, A. Frank, H. Meidinger,  
E. v. Meyer, F. Pampe, F. Soxhlet, A. Stohmann, H. W. Vogel,  
C. Winkler und anderen Gelehrten und Fachmännern.

Acht Bände. Mit zahlreichen Holzstichen. hoch 4. geh.  
In Lieferungen à 1 M. 20 Ø.

Erschienen ist: Erster bis vierter Band complet. geh. Preis zus. 156 M.  
— In Halbfranzband geb. Preis zus. 166 M. 40 Ø. — Einbanddecken in Halbfranz,  
Deckel mit Leinen bezogen zu Band I. bis IV. Preis zus. 5 M. 60 Ø.

V. Band. 1. bis 3. Lieferung. (Leim bis Leuchtstoffe.)  
Preis zus. 3 M. 60 Ø.

Die Lieferungen der vierten Auflage werden apart nicht abgegeben,  
diese sind zur Zeit nur für Subscribers erhältlich.

**Grundriss der Thermochemie**

oder der Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und chemischen  
Erscheinungen vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie.

Dargestellt von

**Dr. Alex. Naumann,**

Professor der Chemie an der Universität Giessen.

gr. 8. geh. Preis 3 M.

**Lehr- und Handbuch der Thermochemie.**

Von Dr. Alex. Naumann,

Professor der Chemie an der Universität Giessen.

gr. 8. geh. Preis 15 M.

g. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Technisch-thermochemische  
Berechnungen zur Heizung  
insbesondere mit  
gasförmigen Brennstoffen.

Aufgaben mit ausführlichen Lösungen als Leitfaden für Praktiker  
und zur Uebung für Studirende

von Dr. Alex. Naumann,

Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der  
Universität Giessen.

gr. 4. geh. Preis 6 M.

Fr. Jul. Otto's

Anleitung zur Ausmittelung der Gifte

und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen  
Untersuchungen.

Sechste Auflage, neu bearbeitet von

Dr. Robert Otto,

Medicinalrath und Professor der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie an der Herzog-  
lichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen, Leit-  
faden in Laboratorien und bei Vorträgen.

Zweiter Abdruck. Mit eingedruckten Holzstichen und einer farbigen  
Tafel, Blutkörperchen darstellend. gr. 8. geh. Preis 7 M.

Regnault-Strecker's  
Kurzes Lehrbuch der Chemie.

Bearbeitet von

Dr. Johannes Wislicenus,

Professor der Chemie an der Universität zu Würzburg.

In zwei Bänden. 8. geh.

Erster Band. Anorganische Chemie. Neunte verbesserte Auflage.  
Mit Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Preis 12 M.

Zweiter Band. Organische Chemie. Sechste verbesserte Auflage. Mit  
Holzstichen. Preis 15 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Chemisch-technische Analyse.

Handbuch der analytischen Untersuchungen  
zur

Beaufsichtigung des chemischen Grossbetriebes und zum Unterrichte.

Unter Mitwirkung von

L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt, C. Engler,  
C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, G. Kraemer, A. Ledebur,  
M. Liebig, C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting,  
W. Olschewsky, B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz,  
C. Stünkel, P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold,

herausgegeben von

**Dr. Julius Post,**

Professor an der technischen Hochschule zu Hannover.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. In zwei Bänden.

Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 44 M.

## Löthrohrbuch.

Eine Anleitung zum Gebrauch des Löthrohrs, sowie zum Studium  
des Verhaltens der Metalloxyde, der Metalle und der Mineralien vor dem  
Löthrohre, nebst Beschreibung der vorzüglichsten Löthrohrgebläse. Für  
Chemiker, Mineralogen, Metallurgen, Metallarbeiter und andere Tech-  
niker, sowie zum Unterrichte auf Berg-, Forst- und landwirthschaftlichen  
Akademien, polytechnischen Lehranstalten, Gewerbeschulen etc.

Von Professor Dr. Th. Scheerer.

Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. 8. geh. Preis 3 M. 50 Ø  
In engl. Leinen gebunden. Preis 4 M.

## Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

**Dr. Ernst Schmidt,**

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-  
chemischen Instituts der Universität Marburg.

Erster Band. **Anorganische Chemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit  
170 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 22 M.  
geb. Preis 24 M.

Zweiter Band. **Organische Chemie.** Zweite vermehrte Auflage. Mit  
Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 34 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Von **H. E. Roscoe** und **Carl Schorlemmer**,

Professoren der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

Erster Band: Nichtmetalle. Zweite vermehrte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 12 M.

Zweiter Band: Die Metalle und Spectralanalyse. Zweite vermehrte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen, 2 farbigen und 2 photographischen Spectraltafeln. gr. 8. geh. Preis 18 M.

Dritter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, erster Theil. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 24 M.

Vierter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, zweiter Theil. Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 24 M.

Fünfter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, dritter Theil. Mit Holzstichen. gr. 8. geh.

Erste Abtheilung. Preis 9 M.

## Kurzes Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von

**H. E. Roscoe** und **Carl Schorlemmer**,

Professoren der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

Neunte vermehrte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. 8. geh. Preis 5 M. 50 D

## Dr. J. Frick's

## Physikalische Technik

speciell Anleitung zur Ausführung physikalischer Demonstrationen und zur Herstellung von physikalischen Demonstrations-Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln.

Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage von

**Dr. Otto Lehmann**,

Professor der Physik an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

In zwei Bänden. gr. 8. geh.

Erster Band. Mit 708 eingedruckten Holzstichen. Preis 15 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Das Buch der Natur,

die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie, Mineralogie, Geologie,  
Botanik, Zoologie und Physiologie umfassend.

Allen Freunden der Naturwissenschaft, insbesondere den Gymnasien,  
Realschulen und höheren Bürgerschulen gewidmet von

Dr. Friedrich Schoedler,

Director der Grossherzogl. Hessischen Realschule I. O. in Mainz.

Erster Theil: **Physik, Astronomie und Chemie.** Zweiundzwanzigste  
verbesserte Auflage mit dem Portrait des Verfassers. Mit 404 Holz-  
stichen, einer Spectraltafel in Farbendruck, Sternkarten und einer  
Mondkarte. gr. 8. geh. Preis 4 M. 80 J.

Zweiter Theil: **Mineralogie, Geologie, Botanik, Zoologie und Phy-  
siologie.** Zweiundzwanzigste verbesserte Auflage. Mit 683 Holz-  
stichen und einer geognostischen Tafel in Farbendruck. gr. 8. geh.  
Preis 4 M. 80 J.

## Factoren-Tabellen

zur Ausführung chemischer Rechnungen mittels der von L. Meyer  
und K. Senbert gegebenen **Atomgewichte** berechnet von

Joaquim dos Santos e Silva,

Leiter der praktischen Uebungen im chemischen Laboratorium der  
Universität Coimbra (Portugal).

8. Cart. in Leder-Imitation. Preis 2 M.

## Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers.

Zum Gebrauche für Chemiker, Aerzte, Medicinalbeamte, Pharma-  
ceuten, Fabrikanten und Techniker bearbeitet von

Dr. F. Tiemann,

Professor an der Universität Berlin,

Dr. A. Gärtner,

Professor an der Universität Jena.

Zugleich als **dritte** vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage von  
**Kubel-Tiemann's** Anleitung zur Untersuchung von Wasser,  
welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken sowie als Trinkwasser benutzt  
werden soll.

Mit vielen Holzstichen und 10 chromolithographischen Tafeln.  
gr. 8. geh. Preis 22 M. 50 J.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie von Carl Schorlemmer.

(Zugleich als zweiter Band von Roscoe-Schorlemmer's kurzem Lehrbuch der Chemie.)

Dritte verbesserte Auflage. Mit Holzstichen. 8. geh.  
Erste Hälfte. Preis 7 M. — Zweite Hälfte, erste u. zweite Abtheilung.  
Preis zus. 12 M.

# Der Ursprung und die Entwicklung der organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organischen Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.  
gr. 8. geh. Preis 5 M.

# H ü l f s b u c h zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner von Dr. Hugo Schwanert, ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald. Dritte umgearbeitete Auflage. Mit 6 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 8 M.

# Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc.

Von Dr. J. A. Stöckhardt,

Königl. Sächs. Geh. Hofrath, Professor der Chemie an der Königl. Akademie für Forst-  
und Landwirthe zu Tharandt und K. S. Apothekenrevisor.

Neunzehnte verbesserte Auflage. Mit 219 Holzstichen und einer farbigen Tafel. 8. geh. Preis 7 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,  
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten  
herausgegeben von

**Dr. Wilh. Sklarek**

in Berlin W., Lützowstrasse Nr. 63.

I. Jahrgang. geh. Preis 10 M., geb. 11 M. 50 P. — II. Jahrgang. geh.  
Preis 11 M. 50 P. geb. 13 M. — III. Jahrgang. geh. Preis 16 M., geb.  
17 M. 50 P. — IV. Jahrgang. geh. Preis 16 M., geb. 17 M. 50 P. —  
V. Jahrgang. geh. Preis 16 M., geb. 17 M. 50 P. — VI. Jahrgang. geh.  
Preis 16 M., geb. 17 M. 50 P. — VII. Jahrgang. geh. Preis 16 M.,  
geb. 17 M. 50 P.

Einbanddecken zu Band I. bis VII. Preis à 75 P.

VIII. Jahrgang im Erscheinen. Preis pro Quartal 4 M. (Wöchentlich  
 $1\frac{1}{2}$  bis 2 Bogen.)

Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

(In der deutschen Zeitungs-Preisliste, 1893, unter Nr. 4461 aufgeführt.)

## Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.

Von **Dr. H. Wichelhaus**,

Geheimer Regierungs-Rath, Professor und Director des technologischen Instituts  
der Universität zu Berlin.

gr. 8. geh. Preis 60 P

## Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen  
Methoden von

**Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.**

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 280 Holzstichen.  
gr. 8. geh. Preis 9 M., in Leinen geb. 10 M.